PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. 1. August 1909. Redaktionsschluß für No. 16 am 31. Juli 1909. 10. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

R. Ladenburg, Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff. S. 497.

H. C. Jones u. W. W. Strong, Die Absorptionsspektren gewisser Salzlösungen. S. 499.

E. Waetzmann, Über den Grad des Wohlklanges von Konsonanzen. S. 503.

K. v. Wesendonk, Einige Bemerkungen über den Zusammenklang einer harmonischen Tonreihe. S. 506.

16. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie vom 23. bis 26. Mai zu Aachen:

E. Riecke, Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes. S. 508.

G. Tammann, Über die Konstitution der Metallegierungen. S. 519.

Bericht über die weiteren Vorträge von Privatdozent Dr. E. H. Riesenfeld in Freiburg i. B. S. 524.

Besprechungen:

Chr. Ries, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik. S. 534.

S. Valentiner, Vektoranalysis. S. 535.

G. Eichhorn, Verwertung, Gedächtnis und transzendentale Erinnerungen vom Standpunkte des Physikers. S. 535.

M. v. Rohr, Die binokularen Instrumente. S. 535.

M. Abraham u. A. Föppl, Theorie der Elektrizität. I. S. 535.

P. Stephan, Die technische Mechanik. II. S. 535.

M. Planck, Das Prinzip der Erhaltung der Energie. S. 536.

R. Baire, Leçons sur les théories générales de l'analyse. S. 536.

D. Hilbert, Grundlage der Geometrie. S. 536.

Personalien. S. 536.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff.

Von Rudolf Ladenburg.

In Fortsetzung meiner Versuche über die Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff[1]) habe ich mich zunächst bemüht, die Ursache der damals beobachteten geringen Abweichung vom Biot-Lambertschen Gesetz aufzufinden. Dies Gesetz stellt im allgemeinen die Abhängigkeit der Durchlässigkeit D einer Substanz von der Schichtdicke l dar und kann in der Form geschrieben werden

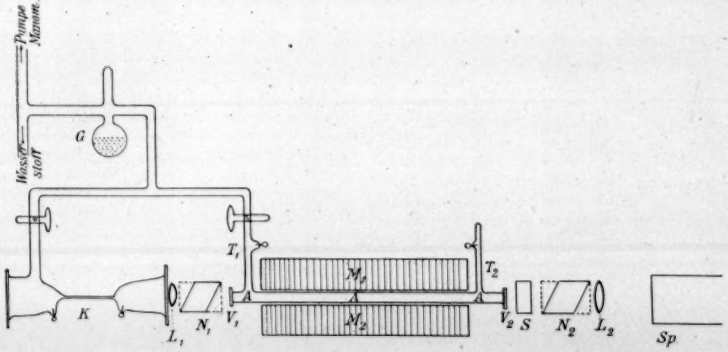
$$\ln \frac{1}{D} = k \cdot l$$

(k „Absorptionskoeffizient"). Trägt man also die reziproke Durchlässigkeit als Ordinate, die Schichtlänge als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so sollten durch den Nullpunkt gehende gerade Linien entstehen. Jene Abweichung zeigte sich nun darin, daß die geraden Linien die Ordinatenachse ein wenig oberhalb des Nullpunktes schnitten.

Ich habe jetzt die Genauigkeit meiner Versuche dadurch vergrößert, daß ich statt der früher untersuchten Kapillarröhren weitere Röhren von etwa 6 mm lichter Weite verwandte. Ebenso wie früher ließ ich hierbei das von einer Röhre in Längsdurchsicht ausgehende Licht eine zweite ihr gleiche durchsetzen und maß die Helligkeit der Wasserstofflinien, wie sie von den Röhren einzeln und zusammen emittiert wurden. Um Absorption zu erhalten, ist es notwendig, in Serie zu den von einem großen Induktorium erregten Röhren ein mit Wasserstoff höheren Drucks gefülltes Kapillarrohr und parallel zu allen Röhren eine Leidener Flasche zu schalten. Das Kapillarrohr wirkt ähnlich wie eine Funkenstrecke, und wie ich mich durch besondere Resonanzversuche in einem lose magnetisch gekoppelten Schwingungskreise überzeugen konnte, entstehen dann in dem die Geißlerröhren enthaltenden Stromkreise schnelle elektrische Schwingungen, deren Frequenz von Kapazität und Selbstinduktion in der üblichen Weise abhängt. Dadurch wird die Stromamplitude gegen die der gewöhnlichen Induktorschwingungen stark vergrößert und infolgedessen auch die Ionisation und Anzahl der absorbierenden „Dispersionselektronen" (s. w. u.). In den weiteren Röhren fand ich nun dieselbe Abweichung vom Biotschen Absorptionsgesetz wie früher, und zugleich ergab sich, daß die „Breite" der von derartig erregten Röhren emittierten Wasserstofflinien, die bei genügender Dispersion leicht gemessen werden kann, mit Vergrößerung der Schichtdicke merklich zunimmt. Spektralphotometrische Messungen an „Spektrallinien" müssen nun mit so breitem Spalt ausgeführt werden, daß im Gesichtsfelde Flächen homogener Helligkeit entstehen; für eine exakte Messung ist also Voraussetzung, daß die wirkenden Spektralgebiete stets dieselbe Breite haben. Da aber bei Messung der Helligkeit von „Emissions"- plus „Absorptions"-Rohr notwendigerweise eine größere Schichtdicke emittiert als bei Messung der Helligkeit der einzelnen Röhren, und da die Breite der „Linien" von der Schichtdicke abhängt, so sind auf diese Weise keine vollständig exakten Messungen des Absorptionskoeffizienten möglich, und daher jene gefundene kleine Abweichung vom gewöhnlichen Absorptionsgesetz. Übrigens ist, worauf ich in meiner ersten Arbeit schon hinwies, der Absorptionskoeffizient in der Um-

1) Rudolf Ladenburg, Verh. d. D. phys. Ges. 10, 550, 1908.

gebung einer Absorptionslinie eine (aus der Dispersionstheorie bekannte) Funktion der Wellenlänge, und der auf die beschriebene Weise gemessene Absorptionskoeffizient nur ein Mittelwert in dem betreffenden Intervall, der offenbar von der Breite der „Linie" abhängt, also ebenso wie diese auch etwas von der Schichtdicke abhängen muß. Daß die Länge der leuchtenden Schicht die Breite einer Spektrallinie beeinflußt, geht auch schon aus Messungen von H. Wanner[1]) hervor: er fand, daß sich die scharfen D-Linien einer durch Kochsalz gefärbten Bunsenflamme stark verbreitern, wenn man die Flamme in das Zentrum einer spiegelnden Hohlkugel setzt und durch eine Öffnung der Kugel die Flamme mit ihren vielen Spiegelbildern in einem Gitterspektroskop betrachtet. Die Spiegelbilder wirken hier offenbar ebenso wie eine Vermehrung der Schichtdicke.



In meiner oben zitierten Arbeit über die Absorption habe ich ferner auch gezeigt, wie man das Absorptionsspektrum des leuchtenden Wasserstoffs bei beliebigem Druck erhalten kann, indem man als Lichtquelle eine Kapillare benutzt, wie sie oben beschrieben ist. Konzentriert man das von dieser Kapillare in Längsdurchsicht ausgehende Licht, das ein kontinuierliches Spektrum liefert, durch ein weiteres in Serie geschaltetes Geißlerrohr (in dem der Wasserstoffdruck 80 bis 0,01 mm Quecksilber betragen kann) hindurch auf den Spalt eines Spektralapparates großer Dispersion, so sieht man das schmale Band des kontinuierlichen Spektrums an den Stellen der roten und blaugrünen Wasserstofflinie von schwarzen Absorptionslinien durchzogen, die nach oben und unten in die hellen Emissionslinien des Absorptionsrohrs übergehen. Ich berichtete damals (l. c., S. 560), daß ich auch bereits Untersuchungen über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Eigenschaften des absorbierenden Wasserstoffs begonnen hätte. Nachdem darauf Herr Stanislaw Loria und ich[1]) gezeigt hatten, daß derartiger Wasserstoff in der Nähe der roten Wasserstofflinie anomale Dispersion besitzt, habe ich nun wieder die magnetischen Versuche aufgenommen, und zwar habe ich die magnetische Drehung der Polarisationsebene, die ja in der Nähe von Absorptionslinien (z. B. der Natriumlinien) abnorm hohe Werte annehmen kann (Macaluso-Corbino-Effekt[2]), in der Umgebung der Wasserstofflinien untersucht. Das von der Kapillare K (s. Figur) ausgehende Licht wurde durch die Linse L_1 parallel gemacht, durchsetzte den polarisierenden Nicol N_1, das 30 cm lange Absorptionsrohr A, das durch die spannungsfreien Platten V_1 V_2 verschlossen war, die Savartsche Platte S, den Analysator N_2 und wurde durch die Linse L_2 auf den Spalt des Spektrometers Sp konzentriert. K und A waren miteinander verblasen und konnten beliebig evakuiert, mit trockenem Wasserstoff gefüllt und gegeneinander durch Glashähne abgesperrt werden. A befand sich in einer großen Spule M_1 M_2, in der ein magnetisches Feld bis 6000 Gauß erzeugt werden konnte. Die Stärke des Feldes wurde durch magnetische Drehung der Polarisationsebene in Wasser gemessen, das direkt in das Rohr A eingefüllt werden konnte. Die Savartsche Platte S und die Nicols N_1 N_2 wurden so justiert, daß im allgemeinen horizontale feine Interferenzlinien das kontinuierliche Spektrum durchzogen. Bei Drehung des Po-

1) H. Wanner, Wied. Ann. **68**, 143, 1899; s. a. W. Voigt, ebendaselbst S. 604.

1) R. Ladenburg u. St. Loria, diese Zeitschr. **9**, 875, 1908.

2) D. Macaluso u. O. M. Corbino, Vers. d. ital. Physiker in Turin, 23. Sept. 1898, C. R. **127**, 548, 1898.

larisators N_1 verschwinden die Interferenzstreifen plötzlich bei gewissen Stellungen von N_1 (und zwar viermal bei einer Drehung von N_1 um 60^0).

Als Spektralapparat benutzte ich ein großes lichtstarkes Wanschaff-Spektrometer, auf dem ein vorzügliches Rowlandsches Plangitter montiert war; beide Apparate verdanke ich der großen Güte des leider so früh verstorbenen Herrn Dr. Hauswaldt. Außerdem möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Geh.-Rat W. Voigt meinen aufrichtigen Dank sagen, der mir das Gitter, das er gerade in Gebrauch hatte, in liebenswürdigstem Entgegenkommen für viele Monate zur Benutzung gelassen hat.

Werden K und A durch elektrische Schwingungen der beschriebenen Art erregt und ist N_1 auf Verschwinden der Interferenzstreifen eingestellt, so sieht man im kontinuierlichen Spektrum nur die beschriebenen Absorptionslinien des Wasserstoffs. Ein Erregen des Magnetfeldes zu 1500 Gauß genügt, um die Streifen zu beiden Seiten der Ränder der Absorptionslinie im Rot (H_α) sichtbar zu machen; aber schon in kurzem Abstande (von wenigen Ångströmeinheiten) verschwinden die Streifen wieder. Daß diese Erscheinung der gesuchte Macaluso-Corbino-Effekt an leuchtendem Wasserstoff war und nicht durch Drehung im nichtleuchtenden Wasserstoff[1]) oder in den Verschlußplatten erzeugt wurde, ließ sich leicht zeigen. Bei einem Felde von 3000 Gauß war die Drehung bereits quantitativ meßbar, d. h. die Größe χ der Drehung in einem bestimmten Abstande μ vom Schwerpunkt der Absorptionslinie. Ihre Größenordnung war $\chi = 1^0$ im Abstande $= 3$ Å. Sie zeigte sich positiv, d. h. in demselben Sinne, wie der das Magnetfeld erzeugende Strom (entsprechend negativen Elektronen als Zentren der Absorption), war symmetrisch zu beiden Seiten von H_α und ihre Abhängigkeit von μ entsprach dem von W. Voigt[2]) abgeleiteten und von Hallo, Wood, Geiger und Zeeman an Natrium- und anderen Dämpfen bestätigten Gesetz (vgl. z. B. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908, S. 125 ff., spez. S. 134, Gl. 68). Aus zusammengehörigen Werten von χ und μ läßt sich, falls μ nicht zu klein und das Magnetfeld nicht zu stark (beide Bedingungen sind hier realisiert), die Anzahl $\mathfrak{N}$ der „Dispersionselektronen" ohne andere Messungen als die des Magnetfeldes berechnen (cf. Voigt, l. c.). Es ergab sich das Resultat, daß $\mathfrak{N}$, konstantes Entladungspotential der Leidener Flaschen vorausgesetzt, mit steigendem Druck im Absorptionsrohr (untersucht zwischen 0,35 und 3,5 mm Druck) zunimmt (von 1 auf 2,2) und daß sich bei Variation der elektrischen Bedingungen des Schwingungskreises $\mathfrak{N}$ ändert wie

$$V\sqrt{\frac{C}{L}},$$

wobei V jenes Entladungspotential, C die Kapazität der Leidener Flaschen, L die Selbstinduktion der eingeschalteten Spulen bedeutet, und zwar konnte V im Verhältnis 1:2, C und L je im Verhältnisse 1:4 variiert werden. Daraus folgt, daß die Zahl der Dispersionselektronen proportional der Amplitude des Stromes ist. Was den absoluten Wert von $\mathfrak{N}$ betrifft, so ist er der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit dem von St. Loria und mir aus der Größe der anomalen Dispersion in der Nähe der im Rot liegenden Wasserstoffabsorptionslinie berechneten (l. c.), wenn man die bei gleichem Druck ausgeführten Versuche vergleicht und die verschiedenen elektrischen Erregungsbedingungen berücksichtigt: mit der aus der kinetischen Gastheorie berechneten Zahl der Wasserstoffmoleküle verglichen ergab sich unter rund 50000 Molekülen ein Dispersionselektron. Untersuchungen der Dispersion und der Magnetorotation an anderen Wasserstofflinien und unter genau gleichen Bedingungen, die einen exakten Vergleich bezüglich der Zahl der Dispersionselektronen erlauben, habe ich in Angriff genommen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1909.

(Eingegangen 24. Juni 1909.)

1) Vergl. die Messungen über die magnetische Drehung im nichtleuchtenden Wasserstoff von A. Kundt und W. C. Röntgen, Wied. Ann. **8**, 278, 1879; **10**, 257, 1880.

2) W. Voigt, Gött. Nachr., Heft 4, S. 349, 1898; Wied. Ann. **67**, 345, 1899.

Die Absorptionsspektren gewisser Salzlösungen[1]).

Von Harry C. Jones und W. W. Strong.

Bei der vorliegenden Arbeit haben wir dieselben Methoden angewandt, die Jones und Uhler[2]) sowie Jones und Anderson[3]) beschrieben haben. Um ein Spektrogramm aufzunehmen, lassen wir das Licht eines Nernst-Glühkörpers oder eines Funkens durch die Lösung des zu untersuchenden Salzes hindurchgehen. Das Licht wird dann mittels eines Metallhohlspiegels auf den Spektroskopspalt fokussiert. Das Spektroskop besteht aus einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Halbmesser. Dieses Gitter wirft das Spektrum auf den photographischen Film, der an einem

1) Diese Arbeit wurde mit einer Unterstützung aus den Mitteln des Carnegie-Instituts zu Washington ausgeführt.

2) Carnegie Publications, Nr. 60.

3) Carnegie Publications, Nr. 110.

Schlitten befestigt ist. Durch Verschieben des Schlittens lassen sich neun Aufnahmen nebeneinander auf demselben Film machen. Da die Brennfläche des Spektrums gekrümmt ist, muß man einen Film benutzen. Die von uns verwendeten Films wurden von Wratten and Wainwright in Croyden (England) hergestellt. Sie sind von $\lambda = 2000$ Å.-E. bis $\lambda = 1200$ Å.-E. sehr gleichmäßig empfindlich. Bei allen Temperaturuntersuchungen achteten wir darauf, daß die in die Lösung eintretende Lichtmenge während jeder Exposition dieselbe blieb. Wir machten Aufnahmen bei 0^0, 15^0, 30^0, 45^0, 60^0, 75^0 und 90^0 unter identischen Verhältnissen und auf demselben Film.

Das Verfahren, dessen wir uns bei den Temperaturuntersuchungen bedienten, um das Licht durch die Lösung zu senden, stammt von Herrn Anderson. Die Lösung wird in einen Trog eingefüllt, in dem sich zwei rechtwinklige Quarzprismen befinden. Zwei Flächen der Prismen sind vertikal, zwei Flächen horizontal, und die Hypothenusenflächen bilden mit der Vertikalen je einen Winkel von 45^0. Die Hypothenusenflächen sind hinten von Luftschichten begrenzt, die von Glasplatten eingeschlossen werden, welche auf die Prismen aufgekittet sind. Das eine Prisma ist an einem Schlitten befestigt, und die Schichtdicke der Flüssigkeit zwischen den Prismen läßt sich somit von 0 bis auf 200 mm verändern. Der Nernstkörper ist an einem Gleitrahmen befestigt, so daß die optische Weglänge zwischen dem Glühkörper und dem Hohlspiegel konstant gehalten wird. Das Licht des Glühkörpers oder des Funkens fällt auf das bewegliche Prisma, wird von der Luftschicht an der Hypothenusenfläche reflektiert und fällt durch die Lösung hindurch auf das zweite Prisma. Es wird dann an der Hypothenusenfläche dieses Prismas auf den Hohlspiegel reflektiert, der es auf den Spektroskopspalt vereinigt. Diese Methode arbeitete, wie sich zeigte, sehr gut.

Die Methoden zur Untersuchung der Absorptionsspektren irgendeines Salzes umfassen die Aufnahme seiner Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln, in Gemischen zweier Lösungsmittel von verschiedenem Mischungsverhältnis, in Gemischen mit Salzen wie Aluminiumchlorid in irgendeinem gegebenen Lösungsmittel, ferner die Prüfung des Beerschen Gesetzes und die Aufsuchung der Wirkung einer Temperaturänderung. Bei der Aufnahme eines Spektrums wird die Schichtdicke der Lösung konstant gehalten, beispielsweise auf 3 mm, und die Konzentration dann innerhalb möglichst weiter Grenzen verändert, also von höchst konzentrierten Lösungen bis zu solchen Verdünnungen, daß praktisch das ganze Spektrum vollkommen durchgelassen wird. Nach der Aufnahme des Spektrums erfolgt die Prüfung des Beerschen Gesetzes; dabei wird das Produkt aus der Konzentration und der Schichtdicke der Lösung konstant gehalten. Wenn das Beersche Gesetz gültig ist, so muß das Absorptionsspektrum in allen Fällen dasselbe sein. Bei den Temperaturuntersuchungen nahmen wir das Absorptionsspektrum einer konzentrierten Lösung von oftmals 3 mm Schichtdicke bei sieben verschiedenen Schichtdicken auf demselben Spektrogramm auf. Dann machten wir bei denselben Temperaturen ein Spektrogramm für eine verdünnte Lösung von etwa 200 mm Schichtdicke, die dieselbe Salzmenge enthielt, die in der 3 mm dicken Schicht der konzentrierten Lösung vorhanden gewesen war.

Wir haben die Absorptionsspektren von Ferricyankalium, Ferrocyankalium, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Uranylchlorid, Uranylnitrat, Uranylbromid, Uranylsulfat und Uranylazetat, Neodymchlorid, Uransulfat und Uranchlorid in einem oder mehreren Lösungsmitteln aufgenommen und haben alle Salze, mit Ausnahme der beiden letzten, auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes hin untersucht. Die Untersuchungen über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorptionsspektren gelöster Salze erstreckten sich auf wäßrige Lösungen verschiedener Konzentration von Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Kobaltazetat, Kobaltsulfat und Kobaltsulfocyanat, Nickelchlorid, Nickelazetat und Nickelsulfat, Chromchlorid, Chromsulfat und Chromazetat, Chromalaun, Kupfernitrat und Kupferbromid, Uranchlorid, Erbiumchlorid, Praseodymchlorid und Praseodymnitrat, Uranylsulfat, Uranylazetat, Uranylchlorid und Uranylnitrat, Neodymchlorid, Neodymbromid und Neodymnitrat.

Es fand sich, daß das Beersche Gesetz in allen untersuchten Fällen galt, wenn die Lösungen verdünnt waren. Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei konzentrierten Lösungen waren gewöhnlich klein. Von den untersuchten Salzen zeigten nur Kaliumchromat, Uranylnitrat und Uranylazetat irgendwie beträchtliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Bei allen Salzen, die nach dieser Methode von uns sowie von Jones und Anderson untersucht worden sind, erfolgten die Abweichungen vom Beerschen Gesetz mit einer einzigen Ausnahme stets in dem Sinne, daß die Absorption der konzentrierten Lösung größer war, als es bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes der Fall sein würde. Diese eine Ausnahme bildete Uranylazetat in Wasser und in Methylalkohol. Die Abweichung war bei der wäßrigen Lösung von Uranylazetat sehr groß; die Absorption war hier bei der verdünnten Lösung — bei konstant gehaltenem $c \cdot l$ — viel größer.

Das Absorptionsspektrum der verschiedenen Uranylsalze zeigte zwölf Banden im blauen und violetten Spektralgebiet. Wir wollen diese Banden, vom blauen Ende der Reihe ausgehend, mit den Buchstaben *a, b, c, d, e* usw. bezeichnen. Über dasselbe Spektralgebiet erstreckt sich eine breite blauviolette Absorptionsbande, die verschwindet, wenn die Lösung verdünnt ist. So oft eine der feineren Uranylbanden in die Nähe dieser blauvioletten Bande fällt, ist sie stets breiter und intensiver. Die Uranylbanden sind 30 bis 50 Ångström-Einheiten breit und haben sehr verwaschene Ränder. Die Lage der Uranylbanden ergab sich für die verschiedenen Salze und für Lösungen eines und desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden, ebenso, wenn andere Salze, wie Kalziumchlorid oder Aluminiumchlorid, zugesetzt wurden.

Die Uranylbanden wurden beim Uranylnitrat weiter im Ultraviolett gefunden als die Uranylbanden irgendeines anderen untersuchten Salzes oder des Nitrates in einem anderen Lösungsmittel als Wasser. Das steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen von Deussen[1]), der fand, daß die Uranylnitratbanden in Methylalkohol und in Äthylalkohol gegenüber den Banden der wäßrigen Lösung nach Violett hin verschoben wären.

Die Uranylbanden einer wäßrigen Lösung von Uranylnitrat und die der Uranylnitratkristalle ($U \cdot O_2 (NO_3)_2, 6 H_2 O$) sind sehr ähnlich, nur sind die Banden der Kristalle etwas schärfer. Die Banden *f, g, h, i* der Kristalle liegen etwa 20 Ångström-Einheiten weiter nach Rot als dieselben Banden einer wäßrigen Lösung. Die Banden *a, b, c, d, j, k* haben in wäßriger Lösung und in Kristallen dieselbe Lage.

Eine Verdünnung innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereiches (1 normal bis 0,008 normal) berührt die Lage der Uranylbanden nicht. Nach der Dissoziationstheorie sollen die Uranylbanden des Nitrats, Sulfats, Chlorids usw. allmählich in dem Sinne wandern, daß sie bei sehr verdünnten Lösungen dieselbe Lage haben würden. Wir haben keine Anzeichen einer derartigen Wanderung entdeckt.

Die Uranylnitratbanden in Methylalkohollösung sind sämtlich gegen die Banden in wäßriger Lösung um etwa 50 Ångström-Einheiten nach Rot verschoben. Gemische von Wasser und Methylalkohol zeigen, daß sowohl die „Wasserbanden" als auch die „Methylalkoholbanden" in einer und derselben Lösung vorhanden sind, und zwar nehmen die „Wasserbanden" mit steigendem Wassergehalt an Intensität zu. Die „Methylalkoholbanden" sind weniger beständig als die „Wasserbanden". Das bedeutet vermutlich, daß mehr oder minder bestimmte Hydrate und Alkoholate gebildet werden. In Äthylalkohollösung sind die Banden *a, b, c, d* gegen die „Methylalkoholbanden" nach Rot verschoben. Die übrigen Banden haben anscheinend bei Methylalkohollösung und bei Äthylalkohollösung dieselbe Lage. Die Methylalkohollösung zeigt eine sehr starke Abweichung vom Beerschen Gesetz. Gemische von wäßrigen und methylalkoholischen Uranylnitratlösungen, in denen die Konzentration des Uranylnitrats konstant gehalten wird, zeigen, daß die Absorption (beispielsweise in der blauvioletten Bande) sehr schnell abnimmt, bis der Wassergehalt etwa 20 Proz. erreicht. Bei weiterer Zunahme des Wassergehalts erfolgt nur eine ganz geringe Abnahme im Betrage der Absorption.

Daß läßt sich durch die Annahme erklären, daß die hydratisierte Uranylgruppe ein geringeres Absorptionsvermögen für Licht hat als die alkoholatisierte. Nach dieser Theorie würden praktisch alle Uranylgruppen hydratisiert sein, wenn der Wassergehalt 20 Proz. erreicht hat.

Wir fanden eine neue Bande an der ätherhaltigen alkoholischen Lösung von Uranylnitrat bei $\lambda = 5200$ Å.-E. Das Absorptionsspektrum des wasserfreien Uranylnitrats ergab sich als ganz verschieden von dem der Kristalle oder der Lösung. Die ungefähre Wellenlänge seiner Banden ist $\lambda = 4800$, 4650, 4500, 4420, 4360, 4280, 4180 (breit), 4060 (breit), 3950 (breit), 3820 (breit), 3700 und 3600 Å.-E. Wegen der geringen Intensität der Banden ließ sich nicht sicher feststellen, ob die Bande bei 4800 Å.-E. die Bande *a, b* oder *c* war.

Die Banden des Uranylbromids in Wasser, des Uranylazetats in Wasser oder in Methylalkohol oder des wasserfreien Uranylazetats liegen annähernd bei denselben Wellenlängen und unterscheiden sich in ihrer Wellenlänge nur wenig von den Uranylnitratbanden einer wäßrigen Lösung. Zusatz sehr starker Salpetersäure zu einer wäßrigen Lösung von Uranylnitrat ließ die Banden *a* und *b* nicht im geringsten wandern, machte aber die Banden viel schärfer.

Die Banden des Uranylsulfats in wäßriger Lösung liegen alle etwa 50 Å.-E. näher zum roten Ende des Spektrums als die Banden des Uranylnitrats in wäßriger Lösung. Im übrigen sind die Banden sehr ähnlich. Bei beiden Salzen ist die Bande *i* sehr viel schwächer als die beiden benachbarten Banden *h* und *j*.

Die Uranylbanden des Chlorids wurden viel eingehender untersucht als die der übrigen Salze. Die Uranylbanden einer wäßrigen Lösung sind gegen die Banden des Nitrats in wäßriger Lösung nach Rot verschoben. Ein Zusatz von Chlorkalzium oder Aluminiumchlo-

1) Wied. Ann. **66**, 1128—1148, 1898.

rid zu einer wäßrigen Lösung von Uranylchlorid veränderte, wie wir fanden, die Banden sehr stark. Zusatz einer genügenden Menge Aluminiumchlorid zu einer wäßrigen Lösung von Uranylchlorid oder von einer genügenden Menge Kalziumchlorid zu einer Lösung von Uranylchlorid in Methylalkohol ließ, wie sich herausstellte, die Banden *d* und *e* zusammen kommen, so daß sie eine einzige breite Bande bildeten, und die übrigen Uranylbanden in der Weise wandern, daß die ganze resultierende Bandenserie fast identisch mit der Bandenserie einer Lösung von Uranylchlorid in Äthylalkohol wird. Die Wirkung eines Zusatzes dieser fremden Salze besteht in einer sehr beträchtlichen Änderung der Intensität der Banden. Ein schönes Beispiel hierfür bietet die Wirkung eines Zusatzes von Aluminiumchlorid zu einer wäßrigen Lösung von Uranylchlorid. Die Banden *a* und *b* verändern sich in sehr verschiedener Weise: die Bande *a* wird viel schwächer und schmäler, während die Bande *b* sehr viel kräftiger und breiter wird, wenn die Menge des Aluminiumchlorids vermehrt wird.

Wir haben im Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung von Uranylchlorid eine neue Reihe von fünf Banden — von etwa 5 Å.-E. Breite — im Grün entdeckt. Die ungefähren Wellenlängen dieser Banden sind: $\lambda = 5180$, 5200, 6000, 6020, 6040 und 6070 Å.-E. Diese Banden erscheinen nur in einer reinen wäßrigen Lösung, und ein geringer Zusatz von Aluminiumchlorid oder Kalziumchlorid bringt sie zum Verschwinden. Sie treten bei Lösungen in Methylalkohol oder im Äthylalkohol nicht auf, und ebensowenig bei irgendeinem anderen Uranylsalz, außer ganz schwach bei Uranylsulfat.

Wir haben auch das Absorptionsspektrum verschiedener Uransalze photographiert. Die Banden des Uransulfats und des Uranchlorids in wäßriger Lösung erwiesen sich wesentlich als gleich. Es treten Banden auf bei $\lambda = 6700$, 6500, 6300, 5480 und 4900 Å.-E., und zwar ist die Bande bei $\lambda = 6500$ Å.-E. die stärkste. Diese Banden haben alle sehr verwaschene Kanten, sie sind in der Regel weit verwaschener und breiter als die Uranylbanden. Uranchlorid hat starke Banden bei $\lambda = 4600$, 4770 und 4970 Å.-E. Wir fanden, daß die Absorptionsspektren für Uranchlorid in Methylalkohol und in Wasser sehr verschieden voneinander sind.

Das Absorptionsspektrum des Neodymchlorids in Glyzerin ist ganz verschieden von dem desselben Salzes in Wasser oder in Alkohol. In Mischungen von Wasser und Glyzerin zeigt es sich, daß mit steigendem Wassergehalt die „Glyzerinbanden" allmählich an Stärke abnehmen, während die „Wasserbanden" an Stärke zunehmen. Keine dieser Bandenreihen scheint zu wandern. Eine eingehendere Untersuchung hierüber ist im Gange. Was die „Alkoholbanden" und die „Wasserbanden" des Neodyms angeht, so haben Jones und Anderson gezeigt, daß diese Banden völlig verschieden waren, und daß sich ihre Intensität mit dem Mengenverhältnis der betreffenden Lösungsmittel änderte. Dasselbe scheint für die „Glyzerinbanden" zu gelten. Die „Glyzerinbanden" scheinen überdies gegenüber den „Wasserbanden" beständiger zu sein als die „Alkoholbanden".

Wir fanden, daß Temperaturerhöhung im allgemeinen eine Zunahme im Betrage der Absorption zur Folge hat und eine Verbreiterung der Absorptionsbanden hervorruft. Diese Verbreiterung der Banden kann symmetrisch sein oder nicht. In solchen Lösungen, die nur ein einziges Salz enthalten, erfolgt diese Verbreiterung für gewöhnlich nach beiden Seiten, und zwar verbreitert sich in vielen Fällen die rote Seite der Bande bei der Temperaturerhöhung schneller.

Bei manchen Salzen können sich einige Banden verbreitern, während andere Banden bei einer Temperaturänderung anscheinend überhaupt nicht verändert werden. Ein schönes Beispiel hierfür bietet Uranchlorid. Einige seiner Banden verbreitern sich sehr stark, während sich andere Banden nur wenig verbreitern. Einige Uranbanden wandern bei Temperaturerhöhung ein wenig nach Rot hin, während andere Banden anscheinend überhaupt nicht wandern.

In solchen Lösungen, die nur ein einziges Salz enthalten, haben wir fast ausnahmslos gefunden, daß die Banden bei Temperatursteigerung breiter werden, und daß diese Verbreiterung um so stärker ist, je stärker die Konzentration des Salzes in der Lösung ist. In manchen Fällen erscheinen feine Banden bei höheren Temperaturen, wenn die allgemeine Absorption in einem gewissen Spektralgebiet sehr groß geworden ist. Sehr schöne Beispiele hierfür bieten die Kobalt- und die Chromsalze.

Die Uranylbanden wäßriger Lösungen des Chlorids und des Sulfats wandern mit steigender Temperatur nach Rot hin. Die Stärke der Banden wird durch Temperaturänderungen nicht sehr beeinflußt.

Die Wirkung einer Temperaturerhöhung auf das Absorptionsspektrum einer Salzlösung, die Kalziumchlorid oder Aluminiumchlorid enthält, ist sehr eigentümlich. Die Banden verbreitern sich für gewöhnlich ganz unsymmetrisch, und die Verbreiterung erfolgte in sämtlichen untersuchten Fällen an der langwelligen Kante. Ein sehr typisches Beispiel dieser Art bieten Gemische von Chromchlorid mit Aluminiumchlorid oder Kalziumchlorid. Ein weiteres

Beispiel liefert die Neodymbande bei $\lambda = 5700$ und 5860 Å.-E. Eine reine Lösung von Neodymchlorid in Wasser liefert eine Bande, die bei steigender Temperatur immer breiter wird. Wenn das Neodymchlorid in einer wäßrigen Aluminiumchloridlösung gelöst wird, so verändert sich mit steigender Temperatur die auf der kurzwelligen Seite gelegene Kante dieser Bande überhaupt nicht, während die Bande an der langwelligen Seite sehr beträchtlich breiter wird. Dasselbe gilt für die Neodymbande $\lambda = 6800$ bis 6900 Å.-E.

Eine andere sehr wichtige Wirkung ruft die Gegenwart von Aluminiumchlorid hervor. Praktisch alle Banden des Neodymchlorids in wäßriger Lösung werden mit steigender Temperatur ein wenig intensiver, aber die Lage der Banden ändert sich nicht. Dagegen nehmen viele Absorptionsbanden von Neodymchlorid mit steigender Temperatur an Intensität ab, wenn das Salz in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Aluminiumchlorid gelöst ist. Einige dieser Banden wandern nach Rot zu. Beispielsweise verschiebt sich die Bande, die bei 6^0 C etwa bei 5095 Å.-E. liegt, um 5 Å.-E. nach Rot hin, wenn die Temperatur auf 82^0 steigt. Bei den ausgezeichneten Arbeiten von J. Becquerel und anderen Forschern über die Wirkungen von Temperaturänderungen auf die Absorptionsspektren von Kristallen scheint es sehr wichtig, die Gegenwart von Fremdkörpern zu berücksichtigen. Vielleicht könnte sogar der Zeeman-Effekt durch die Gegenwart fremder Stoffe beeinflußt werden.

Johns Hopkins Universität, im Mai 1909.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 14. Juni 1909.)

Über den Grad des Wohlklanges von Konsonanzen.

Von E. Waetzmann.

In den „Tonempfindungen“ [1]) von Helmholtz findet sich eine ausführliche Besprechung derjenigen Faktoren, welche auf die Vollkommenheit der verschiedenen Konsonanzen Einfluß haben. Bekanntlich geht die Helmholtzsche Theorie der Konsonanz und Dissonanz von den Schwebungen aus; in erster Linie von den Schwebungen zwischen irgendeinem Partialton des einen und einem in der Nähe liegenden Partialton des zweiten Grundklanges des Intervalls. Eine Konsonanz soll dadurch charakterisiert sein, daß irgendwelche zwei Partialtöne beider Klänge zusammen fallen, und zwar soll die Konsonanz um so vollkommener sein, je niedriger die Ordnungen der betreffenden Partialtöne sind. Der triviale Fall würde der sein, daß die Grundtöne der beiden das Intervall bildenden Klänge zusammenfallen, also ein Einklang vorhanden ist. Die Konsonanz ist nach Helmholtz gewissermaßen in negativer Weise definiert, nämlich durch das Fehlen, oder wenigstens einen möglichst geringen Grad der sogenannten „Rauhigkeit“, welche durch die Zahl und die Stärke der auftretenden Schwebungen gegeben ist. Aus dem Gesagten geht schon hervor, daß der Grad des Wohlklanges eines Intervalls mit den Instrumenten, auf denen es gespielt wird — je nach der Zahl und Stärke von deren Obertönen — variieren muß.

Für die Güte einer Konsonanz ist aber nicht nur die Rauhigkeit maßgebend, welche von den Schwebungen je eines Partialtones der beiden die Konsonanz bildenden Klänge hervorgebracht wird, sondern es kann vorkommen, daß schon die Obertöne innerhalb eines Einzelklanges eine starke Rauhigkeit ergeben. Es tritt dies dann ein, wenn in dem Klange intensive Obertöne höherer Ordnung enthalten sind. Dieselben bilden infolge der Schwebungen, die zwischen ihnen auftreten, empfindliche Dissonanzen, die den ruhigen Wohllaut des Klanges natürlich stören. Diese Rauhigkeit eines Einzelklanges ist, wie auch Helmholtz [1]) hervorhebt, besonders deutlich an der menschlichen Stimme zu beobachten. Namentlich bei Männerstimmen und bei forcierter Ton- bzw. Klangbildung habe ich die Schwebungen zwischen hohen Obertönen oft in verblüffender Stärke wahrgenommen. Es gehört freilich etwas Aufmerksamkeit und ein gewisses Maß von Übung in derartigen Beobachtungen dazu, um diese Wahrnehmungen zu machen. In ganzen Chören von Männerstimmen, wenn forte gesungen wird, werden die Schwebungen so stark, daß sie den musikalischen Wohllaut in unleidlicher Weise stören; ich habe dabei den Eindruck eines äußerst intensiven und für das Ohr direkt schmerzhaften Zwitscherns, etwa als wenn neben dem Gesange auf hohen Trillerpfeifen gepfiffen würde. Übrigens können sich die erwähnten Schwebungen auch schon beim Sprechen sehr unangenehm bemerkbar machen, z. B. bei stark prononcierter Aussprache des Buchstabens „x“. Daß die menschliche Stimme in dieser Beziehung eine so hervorragende Stellung einnimmt, hat neben der relativ großen objektiven Intensität der betreffenden Obertöne noch einen subjektiven Grund, indem unser Ohr für Töne in dieser Gegend der Skala besonders empfindlich ist, was zum Teil auf eine Resonanzwirkung der Ohrmuschel und nament-

1) 5. Ausgabe, S. 310ff.

1) Helmholtz, l. c. S. 188.

lich des Gehörganges, bzw. der kombinierten Wirkung beider, zurückzuführen ist. Wenn man verhältnismäßig öfter reine Frauenstimmen hört als Männerstimmen, so beruht das in erster Linie wohl darauf, daß entsprechend der höheren Lage der Stimmen die störenden Obertöne schon über die größte Empfindlichkeitszone unseres Ohres hinausfallen, und daß außerdem die Zahl der entsprechenden Schwebungen zu groß geworden ist, um noch starke Rauhigkeit ergeben zu können.

Noch ein dritter Umstand ist zu erwähnen, der den Wohllaut einer Konsonanz beeinträchtigen kann; das sind die Schwebungen, die durch das Auftreten von Kombinationstönen veranlaßt werden. Freilich werden dieselben — wenigstens bei scharfer Klangfarbe der Primärklänge — im allgemeinen keine wesentliche Rolle spielen, da sie in erster Linie nur die infolge der Obertöne schon vorhandenen Schwebungen verstärken. Anders liegen die Verhältnisse aber bei Primärklängen, die gar keine, oder wenigstens nur ganz schwache Obertöne haben; hier spielen die Schwebungen der Kombinationstöne, wie ohne weiteres zu übersehen ist, eine bedeutende Rolle.

Die „Rauhigkeit" eines Intervalls hängt also ab von der Stärke und der Zahl der auftretenden Schwebungen; sie kann somit berechnet werden, wenn man gewisse Annahmen über folgende Punkte macht: Erstens muß sowohl die objektive, physikalische, als auch die subjektive Intensität der die Schwebungen bildenden Töne bekannt sein; zweitens der Grad der Dämpfung der im Ohre angenommenen Resonatoren, weil hiervon die Intensität der entstehenden Schwebungen abhängt; drittens muß man wissen, wie sich die Rauhigkeit mit der Anzahl der Schwebungen ändert. Alle diese Fragen können wir wenigstens in ganz roher Annäherung beantworten, und das genügt, um einen ungefähren rechnerischen Überblick über den relativen Wohllaut der einzelnen Konsonanzen zu bekommen. Helmholtz führt eine entsprechende Berechnung [1]) für die Klangfarbe der Violine durch. Hierbei setzt er die physikalische Intensität ihrer Obertöne umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Ordnungszahl; der Unterschied zwischen objektiver und subjektiver Intensität, oder anders ausgedrückt, die verschiedene Empfindlichkeit unseres Ohres für Töne verschiedener Höhe, wird aber nicht berücksichtigt. Auf die Stärke der Dämpfung der Ohrresonatoren werden aus Versuchen über die Deutlichkeit schneller Triller Schlüsse gezogen, und zwar wird, was ich besonders betonen möchte, die Dämpfung für alle Ohrresonatoren, unabhängig von ihren Eigentönen, als gleich angesetzt. Der absolute Wert der Dämpfung wird aus der Annahme ermittelt, daß jeder Ohrresonator auf einen von außen kommenden Ton, der von seinem Eigenton um einen halben Ton abliegt, nur mit dem zehnten Teil der Intensität mitschwingt, mit der er mitschwingen würde, wenn der erregende Ton mit seinem Eigenton übereinstimmte. Diese Annahme basiert eben auf den Trillerversuchen. Dem Einfluß der Schnelligkeit der Schwebungen wird in der Weise Rechnung getragen, daß die Intensität noch mit einem Faktor multipliziert wird, welcher gleich Null wird, wenn die Zahl der Schwebungen sehr klein ist, bei etwa 30 Schwebungen sein Maximum erreicht, und dann wieder abnimmt, um für unendlich viele Schwebungen wieder gleich Null zu werden.

1) Helmholtz, l. c., Beilage XV und S. 318.

In einer Arbeit „die Wirkungsweise der Resonatoren im Ohre" [1]) habe ich nun eine andere als die von Helmholtz gemachte Annahme über die relative Dämpfung der verschiedenen Ohrresonatoren zu begründen versucht. Es konnte festgestellt werden, daß es für die Deutlichkeit eines Trillers mit verschiedener Dauer der beiden Trillertöne innerhalb gewisser Grenzen keinen wesentlichen Unterschied macht, ob der höhere oder der tiefere Ton länger andauert. Dieses Ergebnis führte mich im Verein mit anderen Überlegungen und Versuchen dazu, einmal die Konsequenzen der Annahme zu prüfen, daß die Abklingezeit für die verschiedenen Ohrresonatoren, unabhängig von ihren Eigentönen, die gleiche ist. Dies besagt, daß die hochabgestimmten Resonatoren im Ohre schwächer gedämpft sind als die tiefabgestimmten. Ich erhielt auf diesem Wege eine befriedigende Erklärung gewisser Tatsachen aus dem Gebiete der Schwebungen, der Zwischentöne, und auf speziell musikalischem Gebiete, Tatsachen, die sich mit der Helmholtzschen Vorstellung über die Dämpfung nur schwer oder gar nicht erklären lassen.

Es blieb noch zu untersuchen, ob die obige Annahme mit der Helmholtzschen Theorie der Konsonanz und Dissonanz im Einklange steht. Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich betonen, daß ich hierbei auf die Theorie selber nicht einzugehen habe, sondern daß ihre Richtigkeit vorausgesetzt, und nur geprüft wird, ob sich für sie aus meinen Annahmen über die Dämpfung der Ohrresonatoren Schwierigkeiten ergeben. Zu diesem Zwecke wurde eine Berechnung der Rauhigkeit der verschiedenen Intervalle innerhalb der Oktave $c'c''$ durchgeführt, und zwar auch für die

1) E. Waetzmann, Archiv für die ges. Physiologie **123**, 463/186, 1908.

Klangfarbe der Violine, unter den von Helmholtz gemachten speziellen Voraussetzungen, aber mit der Modifikation, daß nicht die Dämpfung der einzelnen Ohrresonatoren als gleich angesetzt wird, sondern ihre Abklingezeit. Es ist das allerdings eine sehr umständliche Rechnerei, indem die Dämpfung jedes einzelnen der in Betracht kommenden Ohrresonatoren für sich berechnet werden muß; trotzdem erschien mir die Frage wichtig genug, um die Rechnung auszuführen. Die Rauhigkeit, die von dem a^{ten} Oberton herrührt, ist gegeben durch den Ausdruck:

$$r_a = \frac{4\mathfrak{B}_1\,\mathfrak{B}_2}{\mathfrak{I}} \cdot \frac{\beta^2}{\beta^2 + 4\pi^2\delta^2} \cdot \frac{4\vartheta^2 a^2 \delta^2}{(\vartheta^2 + a^2\delta^2)^2}.$$

Hierin bedeuten: $\mathfrak{B}_1$ bzw. $\mathfrak{B}_2$ die Geschwindigkeitsmaxima der Schwingungen, welche die beiden Töne (von den Schwingungszahlen n_1 bzw. n_2 pro 2π sec) in den gleichgestimmten Ohrresonatoren hervorbringen; δ den halben Abstand der beiden Töne in der Skala, angegeben als Teil der Schwingungszahl des in der Mitte zwischen ihnen liegenden Tones; ϑ die halbe Breite desjenigen Intervalls, welches in der Höhe des tieferen Grundtones 30 Schwebungen pro sec gibt; endlich ist $\beta = \frac{\pi \mathfrak{b}^2}{Nm}$, worin $\mathfrak{b}^2$ den „Dämpfungsfaktor" bedeutet, und N die Schwingungszahl pro 2π sec für den Ton stärkster Resonanz. β ist aus der Formel: $\beta = \frac{1}{2s} \log \text{nat} \left(\frac{\mathfrak{L}}{\mathfrak{l}}\right)$ berechnet worden [1]), worin s die Zahl von Schwingungen bezeichnet, die m ausführt, während die lebendige Kraft der Schwingungen von $\mathfrak{L}$ auf $\mathfrak{l}$ herabsinkt. In dem Falle, wo die beiden die Schwebungen gebenden Obertöne von ungleicher Ordnung sind, habe ich für das Intervall $\mathfrak{a}\,\delta$ den Ausdruck $\frac{x n_1 - y n_2}{x n_1 + y n_2}$ gesetzt, wo x und y die Ordnungszahlen der beiden Obertöne sind, und entsprechend wurde $\vartheta = \frac{15}{y n_2}$ gesetzt. Ob Helmholtz die etwaige Ungleichheit in der Ordnung der Obertöne, abgesehen von ihrer verschiedenen Intensität, überhaupt berücksichtigt hat, ist schwer zu übersehen; er scheint sich hierbei mit angenäherten Mittelwerten begnügt zu haben [2]).

Die Fig. 1 und 2 stellen das Rechnungsresultat dar, und zwar gilt Fig. 1 für die objektiven, Fig. 2 für die subjektiven Intensitäten der einzelnen Töne, wobei Empfindlichkeitsbestimmungen von Lord Rayleigh [1]) zugrunde gelegt sind. In den Figuren bedeutet die Grundlinie $c'c''$ das zwischen den gleichnamigen Noten gelegene Stück der musikalischen Skala, eingeteilt nach großen und kleinen Ganz- und Halbtönen. Die Rauhigkeiten derjenigen Intervalle, welche die einzelnen Klänge dieses Stückes

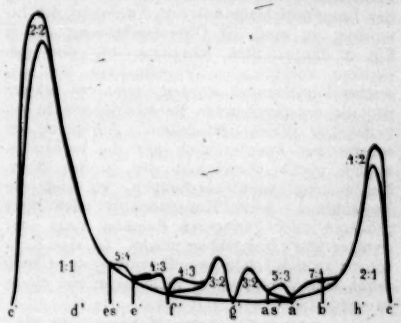


Fig. 1.

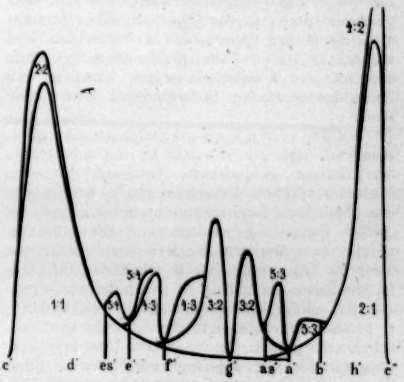


Fig. 2.

der Tonskala mit dem Grundklange c' bilden, sind an den betreffenden Stellen der Grundlinie als Ordinaten aufgetragen. Die Rauhigkeiten, welche von den einzelnen Partialtonpaaren eines Intervalls herrühren, sind einfach übereinander getürmt. Die eingeschriebenen Zahlen geben die Verhältnisse der Ordnungen (in der Helmholtzschen Zählweise) der Partialtonpaare an.

Die Reihenfolge der Konsonanzen, nach ihrer subjektiven Güte geordnet, wäre hiernach für

1) Helmholtz, l. c., Beilage X.

2) Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß Helmholtz bei seiner Berechnung als Ordnung-zahl eines Obertones den Faktor annimmt, mit dem der Grundton zu multiplizieren ist, um die Schwingungszahl des betreffenden Obertones zu erhalten, nicht wie sonst üblich, diesen Faktor vermindert um 1.

1) Phil. Mag. **6** (14), 596, 1907.

die Klangfarbe der Violine etwa folgende: Oktave, Quinte, große Sexte und Quarte, kleine Sexte, große Terz und kleine Septime, kleine Terz. Berücksichtigt man die Unsicherheit in der Feststellung der Empfindlichkeit des Ohres, ferner, daß die Annahmen über die relativen objektiven Intensitäten der benutzten Obertöne [1]) sehr unsicher sind und endlich die völlige Willkürlichkeit in den Annahmen über die Änderung der Empfindlichkeit mit der Änderung der Intensität, so muß die Übereinstimmung der in Fig. 2 dargestellten Resultate mit den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen als ausreichend bezeichnet werden, zumal es schwer ist, die entsprechenden Beobachtungen in zuverlässiger Weise anzustellen. Auffallend erscheint mir hauptsächlich nur die verhältnismäßig große Rauhigkeit der großen Terz. Fig. 2 zeigt auch anschaulich, wie sich die Verstimmung einer Konsonanz je nach ihrer größeren oder geringeren Reinheit mehr oder weniger stark bemerkbar macht. Ist eine Konsonanz an sich schon unvollkommen, so ist auch durch eine Verstimmung nicht mehr viel daran zu verderben.

Übrigens darf aus den Figuren nicht etwa die Folgerung gezogen werden, daß bei sehr geringer Intensität der Obertöne eine Verstimmung, z. B. der Quinte, kaum bemerkbar sein würde. In diesem Falle spielen dann, wie schon erwähnt, die Kombinationstöne, bzw. die von ihnen herrührenden Schwebungen eine große Rolle.

Auf den ersten Blick erscheint es sehr überraschend, daß die von mir für die subjektiven Verhältnisse gefundenen Resultate mit den Helmholtzschen Berechnungen [2]), welche nur die objektiven Intensitäten berücksichtigen, im großen ganzen übereinstimmen. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Nach meinen Annahmen über die Dämpfung der Resonatoren im Ohre ist die Resonanzschärfe in den höheren Gegenden der Skala viel größer als in den tieferen, d. h. also, die Intensität der Schwebungen zwischen zwei Tönen ist — gleiche Intervalle vorausgesetzt — um so geringer, je höher die Töne liegen. Es kommt dies in Fig. 1 zum Ausdruck. Beim Übergang auf das subjektive Gebiet werden dann die höheren Töne mehr verstärkt als die tieferen, und infolgedessen wird jetzt auch die Intensität der Schwebungen zwischen höheren Tönen entsprechend mehr vergrößert. — Nach den Helmholtzschen Annahmen über die Dämpfung der Ohrresonatoren ist die Resonanzschärfe in allen Teilen der mittleren Tonskala gleich, und somit die Intensität der Schwebungen unabhängig von der Höhenlage der Primärtöne, also auch bei höher liegenden Primärtönen verhältnismäßig stark. Die Helmholtzschen Annahmen wirken also auf das Resultat in demselben Sinne ein wie die Einführung der subjektiven Intensitäten an Stelle der objektiven. So ist die ungefähre Übereinstimmung der beiderseitigen Berechnungen, die an sich ja ganz verschiedene Verhältnisse darstellen, zu erklären. Daß Helmholtz den Unterschied zwischen objektiver und subjektiver Intensität nicht berücksichtigt, ist zweifellos inkorrekt; ein Vergleich meiner Fig. 1 und 2 zeigt, welch großen Einfluß diese Vernachlässigung haben kann. Jedenfalls vermögen meine Annahmen über die Dämpfung der Ohrresonatoren (ungefähr gleiche Abklingezeiten) nicht nur auf anderen Gebieten, auf welchen die Helmholtzschen Annahmen (ungefähr gleiche Dämpfung) versagen, befriedigende Erklärungen zu geben, sondern sie gestatten auch, die Helmholtzsche Theorie der Konsonanz und Dissonanz ohne unerlaubte Vernachlässigungen rechnerisch zu verifizieren.

Breslau, Physikalisches Institut, Juni 1909.

(Eingegangen 8. Juli 1909.)

1) Vgl. hierzu auch: Herrmann-Goldap, Ann. d. Phys. **23**, 979, 1907.
2) Helmholtz, l. c., S. 318.

Einige Bemerkungen über den Zusammenklang einer harmonischen Tonreihe.

Von K. v. Wesendonk.

Nach dem Vorgange von Helmholtz (Tonempf. 4. Ausg. 1877, S. 201) hat Verfasser einige Beobachtungen über den Klang zusammentönender, einfacher, eine harmonische Reihe bildender Töne angestellt und da solche Untersuchungen anscheinend sehr wenig angestellt sind, so seien einige kurze Mitteilungen darüber gestattet. Statt den von Helmholtz benutzten Stimmgabeln kamen hierbei die zur Vokalsynthese [1]) gebrauchten tönenden Flaschen zur Verwendung [2]). Die Versuche wurden hauptsächlich zur event. Gewinnung einiger Anhaltspunkte darüber unternommen, wieweit der betreffende Klang von der relativen Lage der Partialtöne [3]) zueinander abhängig ist und wieweit von der absoluten Höhe derselben. Diese Frage hat erheblich an Interesse gewonnen seit der Veröffentlichung einer Arbeit Meißners [4]) durch Herrn Wachsmuth und eine Publikation des

1) Diese Zeitschr. **10**, 313—316, 1909.
2) Hierbei fehlt nicht wie bei den Stimmgabeln das sausende Geräusch des anblasenden Luftstromes. Vgl. Helmholtz, l. c., S. 201.
3) Als erster Partialton oder Teilton wird dabei der Grundton angesehen.
4) Arch. f. d. gesamte Physiologie **118**, 543—599, 1907. Bonn, Verl. von Martin Hager.

Herrn Hermann Goldap[1]), wonach auch bei Musik- und besonders Blasinstrumenten der Klang durch ein Verstärkungs- oder Formantengebiet bestimmt wird, wie bei den Vokalen. Nach Helmholtz (l. c., S. 191) unterscheiden sich die Vokalklänge durch die Existenz eben der Formantengebiete von denen der meisten anderen musikalischen Instrumente, bei welchen die Stärke der Obertöne nur von deren Ordnungszahl abhänge. Daß indessen die absolute Tonhöhe dabei doch eine gewisse Rolle spielen muß, geht wohl aus der Bemerkung von Helmholtz (l. c., S. 187) hervor, wonach das Ohr für die Gegend um das fis (viergestrichenes fis) besonders empfindlich sei und Dissonanzen in dieser Gegend sich besonders bemerkbar machen (l. c., S. 298). Und ferner folgt dasselbe überhaupt aus dem, was über relative größere Tonstärken bei höheren Tönen bemerkt wird (l. c., S. 291). Fällt ein Oberton bei gleicher kinetischer Energie seiner Schwingungen in verschiedene Gebiete der Tonhöhe, so kommt er also in recht verschiedener Weise zur Empfindung, die von der Ordnungszahl der Obertöne nicht abhängig zu sein braucht. Es macht sich denn auch, wie Verfasser scheinen will, bei einem harmonischen Zusammenklange die Höhenlage desselben in bezug auf den Klangcharakter in recht deutlicher Weise bemerkbar, wobei übrigens nicht gesagt sein soll, daß die obenerwähnte größere Stärke der Empfindung bei gewissen hohen Tönen die gefundenen Unterschiede allein ausreichend erkläre. Es ist vielleicht am besten, die Ausführungen von Helmholtz (l. c., S. 192) im Vergleich mit den Beobachtungen Verfassers kurz zu besprechen.

1. Man wird zunächst durchaus der Angabe zustimmen, daß einfache Töne weich und angenehm klingen und in der Tiefe dumpf. Indessen findet Verfasser, daß Töne in der Gegend der viergestrichenen Oktave[2]) leicht einen scharfen oder spitzen Eindruck machen[3]).

2. Klänge, welche aus Grundton und den (nicht zu lauten[4])) vier oder fünf tiefsten Obertönen bestehen, sind reicher und kräftiger im Klang als einfache Töne, aber sehr wohllautend und weich. Nach Verfassers Befunde besonders in tieferen Lagen.

Sie entsprechen dann wohl dem, was man gemeinhin als einen schönen Orgelton bezeichnet. Der Klang ist aber, nach Verfassers Beobachtungen, doch in auffallender Weise von der Höhenlage des Grundtones abhängig. Man vergleiche z. B. die Klänge, gebildet aus dem Grundton B (großes b mit 115,22 Schwingungen in temperierter Stimmung) und den vier Obertönen $b\,f^1\,b^1\,(d^2)$[1]) mit den Klängen, die zusammengesetzt sind aus b (230,44 Schwingungen) mit b^1, f^2, b^2 und (d^3) oder e^1 (325,9 Schwingungen) mit e^2, h^2, e^3 (gis^3). Wie voll und wohllautend ist der Eindruck des erstgenannten relativ tiefen Klanges[2]), während die beiden anderen entschieden mehr als leer, sagen wir „blechern", empfunden werden, ohne jedoch dabei dissonant zu sein. Schlägt man dieselben Töne am Klavier oder Harmonium zusammen an, so bemerkt man dann ganz ähnliche Klangdifferenzen, aber da man es hier nicht mit einfachen Tönen zu tun hat, so ist diese Beobachtung natürlich weit weniger beweisend. Geht man weiterhin von dem Grundtone b^1 (460,8 Schwingungen) aus, und läßt b^2, f^3, b^3 (d^4) hinzutönen, so gibt diese Zusammenstellung einfacher Töne einen schönen hohen Pfeifenton, ohne den ebenerwähnten metallischen Beigeschmack, aber auch ohne das Volle, Breite des tieferen Klanges. Es verdient also wohl hervorgehoben zu werden, daß die Höhenlage einer Kombination einfacher Töne einen eigentümlich ausgeprägten Einfluß auf den Klangcharakter ausübt, welcher vielleicht mehr zu betonen ist, als in Helmholtz' „Tonempfindungen" geschehen.

3. Den Satz: „Wenn nur die ungeradzahligen Obertöne da sind, so bekommt der Klang einen hohlen, bei einer größeren Zahl von Obertönen (mehr) näselnden Charakter", findet der Verfasser im wesentlichen durchaus bestätigt, aber auch hierbei zeigt sich ein Einfluß der Höhenlage, indem mit zunehmender Höhe der Klang schärfer wird, wiederum ohne dabei dissonant zu sein.

4. Wenn die höheren Obertöne jenseits des sechsten oder siebenten sehr deutlich sind, so wird (nach Helmholtz) der Klang scharf und rauh, weil die Teiltöne dann zum Teil im Intervall einander so nahe stehen, daß sie dissonieren. Es kann dann eintreten, daß die tiefen Partialtöne eine kontinuierliche, die höheren eine diskontinuierliche Empfindung erregen. Verfasser konnte sich nun leicht davon überzeugen, daß, wenn man bis zum neunten Teiltone geht, solche Verhältnisse in der Tat eintreten. Von B ausgehend z. B. ist (c^3) (10037 Schwingungen) der neunte Partialton, zu b als Grundton gehört dann aber c^4 (2074 Schwingungen). Der rauhe,

1) Ann. d Phys. (4) **23**, 979–985, 1907.

2) Wieweit solch hohe Flaschentöne völlig einfach sind, wäre vielleicht erst noch zu untersuchen. Schneiden- bezw. Lamellentöne sind natürlich zu vermeiden. Einfache, genügend hohe Töne scheinen dann aber bei Differenzen der Schwingungszahlen viel größer als 132 noch deutlich als rauh empfundene Schwebungen zu geben.

3) Höhere Töne wurden nicht untersucht.

4) Die Stärke der einzelnen Töne wurde durch Abdrosseln des anblasenden Luftstromes reguliert bezw. reduziert.

1) Die Klammer bedeutet, daß nur ungefähr der betreffende Ton, etwa d^2 oder d^3 oder gis^3, gemeint ist. Vielmehr gelten die Töne mit den Schwingungszahlen 576,1 1152, 1629.5 usw.

2) Nämlich B, b, f^1, b^1, (d^2) zusammentönend.

scharfe Charakter des Klanges tritt hier in beiden Fällen deutlich bemerkbar hervor, und zwar, wie man sofort sieht, unabhängig von der Höhenlage. Aber seine spezielle Nuance ist doch wieder merklich durch diese bedingt, was übrigens schon aus Helmholtz' obenerwähnten Bemerkungen hervorgeht (Tonempfind. S. 286 u. 289). Es muß aber andererseits ein etwa vorhandenes Verstärkungs-(Formanten-)Gebiet wohl eine recht verschiedene Wirkung auf die Klangfarbe haben, je nachdem in ihm dissonante Teiltöne liegen oder nicht. Wenn nach Hermann Goldap (l. c., S. 984) für die Trompete in B und die Töne von b bis zum b^1 der Formant die Gegend h^3 bis c^4 einnehmen soll, so müßte der Ton b auf genanntem Instrument erheblich rauher klingen als b^1. Will man die Besonderheiten in der Klangfarbe gleicher, aber auf verschiedene Weise hervorgerufener Töne erklären, so wird man jedenfalls auf die in dieser kurzen Notiz dargelegten Verhältnisse Rücksicht zu nehmen haben.

(Eingegangen 28. Juni 1909.)

16. HAUPTVERSAMMLUNG DER DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE VOM 23.—26. MAI ZU AACHEN.

Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes.

Von Eduard Riecke.

Wenn ein Physiker in späterer Zeit die Geschichte der physikalischen Theorien schreiben wird, so wird er die Epoche, in der wir gegenwärtig leben, als die Epoche der Elektronentheorie bezeichnen. Er wird vielleicht in stärkerem Maße als wir den Eindruck gewinnen, daß es in der Entwicklung der Wissenschaft immer wieder dieselben Vorstellungen sind, welche wechselnd sinken, wechselnd thronen. Er wird mit besonderem Interesse schildern, wie die Kontinuumstheorie Maxwells durch atomistische Vorstellungen verdrängt wurde. An dieser Wandlung hat die Elektrochemie ihren vollen Anteil; die Ionenlehre ist ganz von atomistischen Vorstellungen getragen. Man ließ aber diese Gebiete zunächst neben der Kontinuumstheorie bestehen, ohne sich um den Widerspruch zu kümmern und erst die Elektronentheorie entschied den Sieg der atomistischen Vorstellungen. Die Hoffnung freilich, daß die Elektronentheorie in ihrem Schoße die Lösung aller Rätsel bergen werde, hat sich nicht erfüllt. So mannigfach die Einblicke sind, die wir in den wunderbaren Bau der Spektren gewonnen haben, den Schleier, welcher den Zusammenhang zwischen den Schwingungen und zwischen der elektrischen Konstitution der Atome verhüllt, hat auch die Elektronentheorie nicht gehoben. Auf der anderen Seite schließt sich an die Elektronentheorie eine Bewegung, welche das ganze Gebäude unserer Mechanik aus den Angeln zu heben, tief eingewurzelte Anschauungen umzustürzen droht. Damit, daß die Masse eine veränderliche, von der Geschwindigkeit abhängende Eigenschaft der Körper wird, kann man sich noch leicht abfinden; ganz unvereinbar aber mit den gewohnten Anschauungen ist der Satz, daß die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum eine obere Grenze bestimmt, welche von keiner Geschwindigkeit in der Welt übertroffen werden kann. Der Satz von dem Parallelogramm der Geschwindigkeiten verliert damit seine Geltung. Wenn von einem Radiumpräparat zwei Elektronen in entgegengesetzter Richtung mit Lichtgeschwindigkeit ausgeschleudert werden, so ist ihre relative Geschwindigkeit nicht gleich der doppelten, sondern wieder nur gleich der einfachen Lichtgeschwindigkeit. Die Mannigfaltigkeit der Geschwindigkeiten wird begrenzt durch eine Kugel, deren Halbmesser gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Den Punkten außerhalb der Kugel entsprechen keine physischen Geschwindigkeiten mehr; nur solange wir uns von der Oberfläche der Kugel in respektvoller Entfernung halten, können wir mit den landläufigen Begriffen der Mechanik operieren; in der Nähe der Oberfläche stellen sich neue und höchst fremdartige Beziehungen ein; selbst die Zeit verliert hier ihre Eindeutigkeit und Bestimmtheit. Die heutige kurze Stunde soll aber nicht diesem weiten Feld gewidmet sein, auf dem um die tiefsten Prinzipien unserer physikalischen Erkenntnis gekämpft wird; wir beschränken uns vielmehr auf ein Gebiet, das fern von jenen Grenzen liegt, an denen das ganze System unserer gewohnten Anschauungen sich zu lösen droht. Es soll sich bei unserer heutigen Betrachtung um die Elektronentheorie der Metalle handeln, um die Frage, inwieweit die Eigenschaften und die Gesetze des metallischen Zustandes aus den Eigenschaften der Elektronen sich erklären lassen.

Die Elektronentheorie der Metalle setzt voraus, daß ihr Inneres in gewissem Grade von Elektronen erfüllt ist. Es ist vielleicht nicht überflüssig, an einige Tatsachen zu erinnern, durch welche diese Annahme gestützt wird. Die Optik der dielektrischen Mittel, insbesondere

die Theorie der Dispersion und Absorption beruht auf der Annahme, daß die ponderabeln Atome Systeme von Elektronen enthalten, welche um bestimmte Gleichgewichtslagen mit bestimmten Perioden schwingen. Die Analogie, welche zwischen den optischen Eigenschaften der Metalle und der dielektrischen Mittel vor allem in dem Gebiet kleiner Wellenlängen besteht, führt zu der Annahme, daß auch im Innern der Metallatome derartige Elektronen vorhanden seien, die wir im folgenden als gebundene Elektronen bezeichnen werden. Wären im Innern eines Metalles nur gebundene Elektronen vorhanden, so könnten seine optischen Eigenschaften von denen eines dielektrischen Mittels nicht verschieden sein. Nun gibt es aber eine Erscheinung, welche es wahrscheinlich macht, daß außer den gebundenen Elektronen noch eine zweite Art von Elektronen im Innern eines Metalles vorhanden ist, die wir als freie Elektronen bezeichnen. Es handelt sich um die Entwicklung von Kathodenstrahlen aus der Oberfläche der Metalle durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Durch Absorption von Lichtstrahlen können Elektronen aus einem Metall gelöst werden, und es ist wahrscheinlich, daß die in den Kathodenstrahlen fortgeführten Elektronen nur einen Teil der überhaupt gelösten ausmachen, daß zahlreiche Elektronen im Innern des Metalles bleiben, und als freie Elektronen die Zwischenräume zwischen den Metallatomen füllen. Es liegt nahe, noch einen Schritt weiter zu gehen und anzunehmen, daß ganz unabhängig von äußeren Einwirkungen jederzeit gebundene und freie Elektronen nebeneinander existieren, daß zwischen den gebundenen und den freien ein bewegliches Gleichgewicht bestehe von derselben Art, wie zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf, oder zwischen einem festen Körper und einem durch Dissoziation daraus sich bildenden Gase. Die Einwirkung der Bestrahlung würde dann in erster Linie auf eine Verschiebung jenes Gleichgewichtes zurückzuführen sein.

Ehe wir weiter gehen, wollen Sie mir nun eine kleine historische Einschaltung gestatten. Im Jahre 1898 habe ich eine Theorie der galvanischen und thermischen Leitung, der thermoelektrischen Kräfte, der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen der Metalle entwickelt auf Grund der Annahme, daß in ihrem Innern zwei verschiedene Arten frei beweglicher elektrischer Teilchen vorhanden seien, die einen mit negativer, die anderen mit positiver Ladung. Über die spezielle Natur dieser Teilchen hatte ich zunächst keine besondere Voraussetzung gemacht. Im Jahre 1900 hat Drude dieselben Vorstellungen auf die Theorie der optischen Erscheinungen der Metalle in Anwendung gebracht; er hat dann auch die zuerst von mir behandelten Gebiete in den Kreis seiner Betrachtung gezogen. Um die Differenzpunkte unserer Theorien darzulegen, müßte ich weiter ausholen, als die Kürze der Zeit gestattet; einzelnes wird im folgenden zur Sprache kommen. Vorerst liegt mir nur daran zu betonen, daß beide Theorien einen dualistischen Charakter besitzen, auf der Voraussetzung einer gleichzeitigen Existenz freier positiver und negativer Teilchen beruhen. Lorentz hat es zuerst gewagt, die dualistische Vorstellung durch eine unitarische zu ersetzen, in der nur die negativen Teilchen als frei beweglich betrachtet werden. Er hat diese negativen Teilchen mit den Elektronen identifiziert und ist so der Schöpfer einer reinen Elektronentheorie der Metalle geworden. Die Vereinfachung, welche die Theorie durch diese Annahme erfährt, ist eine überaus große; ich denke daher, Sie sind mit mir einverstanden, wenn ich dem folgenden die unitarische Vorstellung zugrunde lege, wenn ich mich auf Betrachtungen und Resultate beschränke, die dem Boden der reinen Elektronentheorie entstammen.

Ehe wir nun auf die Theorie im einzelnen eingehen, wird es zweckmäßig sein, über die Eigenschaften, die wir unseren Elektronen beilegen, ein paar Worte zu sagen. Die Elektronen besitzen in dem für uns in Betracht kommenden Bereiche von Geschwindigkeiten eine konstante Masse. Ihre elektrische Ladung ist gleich dem negativen Elementarquantum ε, also gleich $-4{,}69 \cdot 10^{-10}$ in elektrostatischen Einheiten. Das Verhältnis der Ladung zur Masse beträgt in denselben Einheiten $530 \cdot 10^{15}$. Die Masse eines Elektrons ergibt sich daraus zu $885 \cdot 10^{-30}$ g.

Die lebendige Kraft eines Elektrons hatte ich in meiner Theorie in erster Annäherung proportional mit der absoluten Temperatur genommen. Auf Grund des Boltzmannschen Satzes von der Verteilung der Energie hat Drude diese Annahme in sehr glücklicher Weise spezialisiert, indem er die Energie eines Elektrons gleich der Energie eines Gasmoleküls bei derselben Temperatur setzte. Bezeichnen wir also mit μ die Masse, mit $\mathfrak{g}$ die Geschwindigkeit eines Elektrons, mit h die Masse eines Wasserstoffmoleküls, mit R_h die Gaskonstante des Wasserstoffes, so soll die Beziehung erfüllt sein:

$$\tfrac{1}{2}\,\mu\,\mathfrak{g}^2 = \tfrac{3}{2}\,h\,R_h\,T.$$

Die universelle Konstante $\frac{3}{2}\,h\,R_h$ bezeichnen wir mit α; dann wird:

$$\alpha = \frac{3}{2} \cdot \frac{83 \cdot 10^6}{6{,}175 \cdot 10^{23}} = 2{,}019 \cdot 10^{-16}$$

und

$$\tfrac{1}{2}\,\mu\,\mathfrak{g}^2 = \alpha\,T = 2{,}019 \cdot 10^{-16}\,T.$$

Hiernach stellt α die lebendige Kraft eines

Elektrons bei der absoluten Temperatur 1 dar. Für die Geschwindigkeit eines Elektrons bei der Temperatur von 0° C ergibt sich aus der Formel ein Betrag von $1{,}259 \cdot 10^7$ cm/sec. Eine solche Geschwindigkeit erreicht ein Elektron, das von der Ruhe aus eine Potentialdifferenz von 0,045 Volt durchläuft. Erheblich größer ist die Geschwindigkeit, mit der lichtelektrische Elektronen ein ungeladenes Metallblech verlassen. Sie liegt, nach den Messungen von Lenard, zwischen $5 \cdot 10^7$ und $8 \cdot 10^7$ cm/sec, Geschwindigkeiten, welche einer Potentialdifferenz von 0,7 bis 1,8 Volt entsprechen.

Nach diesen Vorbereitungen nähern wir uns nun unserer eigentlichen Aufgabe und betrachten zunächst den Raum, in dem sich die Bewegung der Elektronen im Innern der Metalle abspielt. Der Einfachheit halber nehme ich alle Metalle als einatomig, ich verteile die Atome in dem ganzen, von dem Metall eingenommenen Raum in regelmäßiger Weise so, daß sie die Ecken eines Raumgitters einnehmen, das aus aneinandergefügten Würfeln gebildet ist. Verschiebt man dieses Raumgitter in der Richtung einer Würfeldiagonale, so kann man leicht erreichen, daß jedes Atom in den Mittelpunkt eines Würfels zu liegen kommt. Jedem einzelnen Atom ordnet sich dann ein dasselbe umschließender Würfel des Gitters zu, und wir bezeichnen diesen als den zugehörigen Atomwürfel. Das Volumen des Atomwürfels ergibt sich, wenn man das Volumen des Grammatoms durch die Zahl der in einem Grammatom enthaltenen wirklichen Atome dividiert; die Seite des Atomwürfels, ich bezeichne sie im folgenden mit a, ist gleich der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen. Die Zahl der Atome in der Volumeinheit ist gleich der Einheit, dividiert durch das Atomvolumen:

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{a^3}.$$

In der Tabelle 1 sind die Werte von $\mathfrak{N}$ und a für einige Metalle zusammengestellt. Aus den Zahlen der Tabelle ergibt sich, daß die

Tabelle 1.

Metall	$a \cdot 10^8$ (cm)	$\mathfrak{N} \cdot 10^{-22}$
Al	2,53	6,15
Fe	2,26	8,62
Ni	2,21	9,26
Cu	2,28	8,45
Zn	2,46	6,70
Pd	2,44	6,84
Ag	2,55	6,01
Cd	2,77	4,72
Sn	2,98	3,79
Pt	2,45	6,78
Au	2,55	6,01
Pb	3,09	3,37
Bi	3,25	2,90

Atomdistanz der Metalle von derselben Größenordnung ist, wie der Durchmesser der Gasmoleküle.

Wir fragen nun nach den Kräften, durch welche die Bewegung der Elektronen im Innern der Metalle beeinflußt wird. Das Metall sei im ganzen elektrisch neutral. Die Gesamtheit seiner Atome muß dann eine positive Ladung besitzen, deren Betrag gerade so groß ist, wie die negative Ladung aller freien und gebundenen Elektronen zusammengenommen. Jedes einzelne Metallatom ist also positiv elektrisch; es umschließt eine gewisse Zahl von gebundenen Elektronen und wirkt nach außen mit dem Überschuß seiner Ladung über die der gebundenen Elektronen. Die Metallatome üben daher auf die freien Elektronen anziehende Kräfte aus, die dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional sind. Sobald aber ein Elektron in größere Nähe eines Metallatomes gelangt, machen sich die Wirkungen der einzelnen gebundenen Elektronen geltend, und es kommen zu jener ersten Kraft kompliziertere Wirkungen hinzu, die von höheren Potenzen des reziproken Abstandes abhängen. Wie dem auch sei, jedenfalls werden die Elektronen aus ihrer Bahn abgelenkt, so oft sie in die Nähe eines Metallatomes kommen; es ergibt sich daraus eine zickzackförmige Bewegung, welche das Elektron zwischen den Metallatomen hin- und herführt, eine Bewegung, ähnlich der eines Gasmoleküls in einem, von einem Gas erfüllten Raume. Diese Betrachtung nimmt keine Rücksicht auf die Kräfte, welche die Elektronen wechselseitig aufeinander ausüben. Die von mir der Theorie zugrunde gelegte Annahme, daß die Weglänge der Elektronen nur durch die Zusammenstöße mit den Metallatomen bedingt sei, empfiehlt sich nicht nur durch ihre Einfachheit. Wendet man die Sätze der Gastheorie auf die Bewegung der Elektronen in einem nur von ihnen erfüllten Raume an, so ergeben sich wegen des überaus kleinen Elektronendurchmessers Weglängen, die vielleicht millionenmal größer sind, als die Distanzen der Metallatome, vorausgesetzt, daß die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter von derselben Größenordnung ist, wie die der Metallatome. Dann aber ist klar, daß für die Weglänge der Elektronen nur die Zusammenstöße mit den Metallatomen maßgebend sein können.

Wir haben davon gesprochen, daß zwischen gebundenen und freien Elektronen ein bewegliches Gleichgewicht bestehe; diese Vorstellung begegnet zunächst einer gewissen mechanischen Schwierigkeit; so lange auf ein Elektron nur Kräfte wirken, die von der Entfernung abhängen, wird ein Elektron, das aus unendlicher Entfernung kommend einem Atom sich nähert, immer wieder im Unendlichen sich

verlieren, ein Elektron, das einmal eine geschlossene Bahn um ein Atom oder um einen innerhalb des Atoms gelegenen Punkt beschreibt, nie diese geschlossene Bahn verlassen. Übergang von einer Fernbewegung zu einer Molekularbewegung ist nur denkbar, wenn außer jenen konservativen Kräften noch andere vorhanden sind, welche eine unkompensierte Änderung der kinetischen Energie zur Folge haben. Nun wird ein Elektron, das einem Atom sich nähert, beschleunigt, diese Beschleunigung aber erzeugt Röntgenstrahlen, ebenso wie dies bei einer Vernichtung von Geschwindigkeit der Fall ist. Während seiner Bewegung wird das Elektron eine Quelle von strahlender Energie, und die Ausstrahlung kann nur auf Kosten seiner kinetischen Energie erfolgen. In der Tat ergibt die theoretische Untersuchung, daß die Strahlung eine verzögernde, dem zweiten Differentialquotienten der Geschwindigkeit nach der Zeit proportionale Kraft erzeugt. Die Ausstrahlung kann also den Übergang eines Elektrons von dem freien in den gebundenen Zustand bewirken; umgekehrt kann ein gebundenes Elektron durch Einstrahlung in ein freies verwandelt werden.

Die Ermittlung des Verhältnisses, in dem die Zahl der freien Elektronen zu der Zahl der gebundenen steht, wird auf dem zuvor angedeuteten Wege nicht möglich sein. Dagegen führt die Analogie mit dem Prozeß der Dissoziation zum Ziel. Wir bezeichnen die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter des Metalles mit N, die Gesamtzahl der Elektronen im Kubikzentimeter mit U, dann gibt die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\log \frac{U}{N} = \frac{Q}{RT}, \quad N = Ue^{-Q/RT}.$$

Hier bezeichnet Q die Wärmemenge, die erforderlich ist, um ein Grammatom des Elektrons, d. h. eine Menge von Elektronen, deren gesamte Masse gleich dem Atomgewicht des Elektrons ist, aus dem gebundenen in den freien Zustand überzuführen. Die Konstante R hat für Zentimeter und Sekunden als Einheiten den bekannten Wert 83000000; T ist die absolute Temperatur. Für $T=0$ wird die Dichte der freien Elektronen gleich Null, für $T=\infty$ erreicht sie den maximalen Betrag U. Der Verlauf der Funktion N ist ein solcher, daß sie von $T=1$ bis $T=0$ sehr schnell bis auf Null abnimmt. Königsberger hat das Verdienst, diese Betrachtungsweise in die Theorie der metallischen Leitung eingeführt zu haben.

Nach diesem Überblick über die allgemeinen Grundlagen der Theorie wenden wir uns nun zu der Frage, was sie zur Aufklärung der verschiedenen Eigenschaften der Metalle zu leisten vermag. Der historischen Entwicklung folgend beginnen wir mit dem Problem der Elektrizitätsleitung, das zuerst von Wilhelm Weber in Angriff genommen worden war. Gleichungen, welche durch alle folgenden Untersuchungen im wesentlichen als richtig erwiesen wurden, habe ich im Jahre 1898 für die Elektrizitätsleitung entwickelt. Die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Bewegung der Elektronen besteht darin, daß die aus einem Volumelement ausstrahlenden Elektronen aus ihren geraden Bahnen in Parabeln abgelenkt werden. Diese Ablenkung bedingt eine allen Elektronen gemeinsame Verschiebung im Sinne der elektrischen Kraft. Während ohne elektrisches Feld durch jeden Querschnitt des Leiters ebensoviel Elektronen in der einen, wie in der entgegengesetzten Richtung hindurchgehen, überwiegt im Felde die Zahl der in der Richtung der Kraftlinien durchgehenden. Man erhält also einen galvanischen Strom in der Richtung der Kraft.

Der Strom ist jedenfalls proportional der Dichte der Elektronen, proportional ihrer Weglänge und ihrer molekularen Geschwindigkeit, außerdem proportional jener gemeinsamen Verschiebung der Elektronen. Diese aber ist, wie sich aus den Gesetzen der Wurfbewegung ergibt, proportional der elektrischen Kraft und umgekehrt proportional der lebendigen Kraft der molekularen Bewegung. Die genauere Durchführung der Rechnung führt zu dem folgenden Resultat: γ sei die Leitfähigkeit eines Würfels von 1 cm Kantenlänge in elektromagnetischem Maße, N die Dichte der freien Elektronen, L ihre Weglänge, ϑ ihre molekulare Geschwindigkeit, c die Lichtgeschwindigkeit, ε das Elementarquantum, αT die lebendige Kraft der molekularen Bewegung; dann ist:

$$\gamma = \frac{1}{3}\frac{\varepsilon^2}{c^2}\frac{NL\vartheta}{\alpha T}.$$

Wir benutzen die Gleichung zur Berechnung des Produktes NL und erhalten:

$$NL = 3\,\frac{c^2}{\varepsilon^2}\,\frac{\alpha T}{\vartheta}\cdot\gamma.$$

Setzt man auf der rechten Seite dieser Gleichung die aus dem früheren folgenden numerischen Werte ein, so ergibt sich:

$$NL = 3{,}252\cdot 10^{18}\cdot\gamma\sqrt{T}.$$

Mit Benutzung der von Jäger und Diesselhorst für die Leitfähigkeit γ gefundenen Zahlen ergeben sich die in der Tabelle 2 zusammengestellten Werte des Produktes NL für die Temperaturen von 18 und 100° C.

Die Tabelle zeigt eine starke Abnahme des Produktes NL mit der Temperatur. Nun ist NL proportional mit $\gamma\sqrt{T}$; die Abnahme des Produktes entspricht also der Tatsache, daß die Leitfähigkeit der Metalle mit

Tabelle 2.

Metall	$t = 18^0$ C		$t = 100^0$ C.	
	$\gamma \cdot 10^4$	$NL \cdot 10^{-16}$	$\gamma \cdot 10^4$	$NL \cdot 10^{-16}$
Al	3,16	1,752	2,43	1,527
Fe III	0,717	0,399	0,532	0,333
Ni	0,850	0,471	0,637	0,399
Cu III	5,72	3,174	4,35	2,733
Zn	1,65	0,915	1,26	0,792
Pd	0,933	0,516	0,728	0,456
Ag	6,14	3,405	4,70	2,952
Cd	1,31	0,726	0,99	0,621
Sn	0,828	0,459	0,612	0,384
Pt	0,924	0,513	0,714	0,447
Au	2,47	1,371	2,13	1,338
Pb	0,484	0,267	0,365	0,228
Bi	0,084	0,046	0,062	0,039

wachsender Temperatur in stärkerem Maße abnimmt, als der Wurzel aus der reziproken Temperatur entsprechen würde. Näherungsweise kann man annehmen, daß die Leitfähigkeit der absoluten Temperatur selbst umgekehrt proportional sei. Das Produkt NL muß dann der Wurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein, und das stimmt im allgemeinen mit den Zahlen der Tabelle. Es fragt sich, woher jene Abnahme stammt. Die Annahme, daß die Elektronendichte N in dem Temperaturintervall von 18 bis 100° C abnehme, ist mit unseren Grundannahmen unvereinbar; vielmehr muß die Elektronendichte zunehmen, allerdings ohne Zweifel nur um einen sehr kleinen Beitrag.

Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die Weglänge L der Wurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sei[1]). Die Weglänge wird aber bestimmt durch die Atomdistanz $\mathfrak{a}$ und den Atomhalbmesser ϱ nach der Formel:

$$L = \frac{\mathfrak{a}^3}{\pi \varrho^2}.$$

Die Änderung von $\mathfrak{a}$ wird durch den Ausdehnungskoeffizienten des Metalles bestimmt; sie ist in dem Intervall von 18 bis 100° C kaum merklich. Es muß also ϱ^2 von der Temperatur abhängen, und zwar so, daß es in erster Annäherung der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Eine Berechnung der den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte von ϱ^2 ist möglich, wenn der Wert für irgendeine Temperatur gegeben ist. Mit Bezug hierauf wollen wir nun die folgende Annahme machen. Die kugelförmig gedachten Atome des Metalles sollen sich bei der Schmelztemperatur unmittelbar berühren. Die Schmelztemperatur in Celsiusgraden wollen wir mit s, in der absoluten Skala mit T_s bezeichnen; der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient sei β, die Atomdistanz bei der Schmelztemperatur $\mathfrak{a}_s$, der Atomhalbmesser ϱ_s; man erhält dann die Formeln:

$$\varrho_s = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_s = \frac{1}{2}\mathfrak{a}(1+\beta s)$$

und

$$\varrho^2 = \varrho_s^2 \sqrt{\frac{T}{T_s}}.$$

Setzen wir diese Werte in der allgemeinen, zu der Berechnung von L dienenden Formel ein, so ergibt sich:

$$L = \frac{4\mathfrak{a}}{\pi(1+\beta s)^2}\sqrt{\frac{T_s}{T}}.$$

Die Werte von $\mathfrak{a}$ entnehmen wir der Tabelle 1; haben wir die Werte von L berechnet, so ergeben sich aus den Zahlen der Tabelle 2 die Elektronendichten N. Die so für die Zahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter gefundenen Werte sind in Tabelle 3 für die Temperaturen von 18 bis 100° C zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt das Verhältnis zwischen der Dichte der freien Elektronen und der Dichte der Metallatome, sie gibt also an, wieviel freie Elektronen auf ein Metallatom kommen.

Tabelle 3.

Metall	$N \cdot 10^{-22}$ bei		$\frac{N}{\mathfrak{N}}$
	18° C	100° C	
Al	31,5	30,9	5,1
Fe III	6,0	5,7	0,7
Ni	7,2	6,9	0,8
Cu III	52,5	51,3	6,2
Zn	19,8	19,2	2,9
Pd	6,9	6,9	1,0
Ag	53,4	52,5	8,9
Cd	15,0	14,4	2,2
Sn	10,8	10,2	2,8
Pt	6,6	6,3	1,0
Au	20,4	20,1	3,4
Pb	4,8	4,5	1,4
Bi	0,8	0,8	0,3

Auf Grund der von uns gemachten Annahmen wird der Atomhalbmesser ohne Zweifel zu groß, die Weglänge somit zu klein gefunden.

1) Eine Bestätigung für die Annahme, daß die Weglänge L der Wurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sei, ergibt sich aus den Berechnungen, die ich in meiner ersten Arbeit vom Jahre 1898 angestellt habe. Ich habe dort die Weglänge innerhalb der Temperaturgrenzen von 18 bis 100° C durch die Interpolationsformel dargestellt:

$$L = L_0(1-\beta t) = \frac{L_0}{1+\beta t}$$

Für β ergab sich im Mittel bei reinen Metallen, d. h. mit Ausschluß der Legierungen, der Wert 0,00177; man kann also schreiben:

$$L = \frac{L_0}{1+0{,}00177\,t} = \frac{L_0}{\sqrt{1+0{,}00354\,t}}.$$

Setzt man an Stelle von 0,00354 den nur wenig abweichenden Wert 0,00367, so erhält man in Übereinstimmung mit der gemachten Annahme:

$$L = L_0\sqrt{\frac{T_0}{T}}.$$

Die in der Tabelle enthaltenen Werte der Elektronendichten sind daher im wesentlichen als obere Grenzen zu betrachten, unter denen die wirklichen Werte mehr oder weniger zurückbleiben können. Die Metalle sind nach dem Atomgewicht geordnet; der Verlauf der Zahlen hat einen ausgesprochen periodischen Charakter. Die Werte von N bei 100° C sind noch immer um ein paar Prozent kleiner als bei 18° C; die Annahme, die wir über die Abhängigkeit der Weglänge von der Temperatur gemacht haben, ist also nicht ganz zutreffend.

Eine zweite Eigenschaft der Metalle, die wir vom Standpunkt der Elektronentheorie behandeln können, ist die Wärmeleitung. Bei den Isolatoren kann man annehmen, daß die Wärmeleitung auf einer Art innerer Strahlung der Atome beruhe. Bei den Metallen machen wir die Annahme, daß innere Strahlung nur einen verschwindenden Anteil an der Wärmeleitung habe, daß vielmehr der Transport der Wärme so gut wie ganz durch die frei beweglichen Elektronen besorgt werde. Betrachten wir zwei einander benachbarte Stellen des Metalles, die eine etwas verschiedene Temperatur besitzen; die auf der höheren Temperatur befindliche nenne ich A, die auf niedrigerer Temperatur befindliche B. Die von A ausgehenden Elektronen haben dann eine größere lebendige Kraft und Geschwindigkeit als die von B herrührenden. Der Vorgang der Wärmeleitung beruht nun auf der Diffusion der schneller bewegten Elektronen von A nach B, der langsamer bewegten von B nach A, und auf dem damit verbundenen Transport von kinetischer Energie. Der Wärmefluß im Innern des Metalles wird daher proportional sein der Elektronendichte, proportional der Weglänge und der molekularen Geschwindigkeit der Elektronen, außerdem proportional dem Gefälle der kinetischen Energie. Der Koeffizient der Wärmeleitung wird proportional dem Produkt:

$$NL\,\mathfrak{g}\,\alpha,$$

wo die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie in dem Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit.

An die vorhergehenden Resultate schließt sich nun eines der interessantesten Ergebnisse der Elektronentheorie. Die Vergleichung der Ausdrücke, welche die Theorie für die Leitvermögen für Wärme und Elektrizität liefert, ergibt das Gesetz von Wiedemann und Franz. Die von mir entwickelte Theorie hatte zu dem Satze geführt, daß das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektrizität der absoluten Temperatur nahezu proportional ist; der Proportionalitätsfaktor war aber noch abhängig von der Natur des Metalles. Aus der Theorie von Drude folgte, daß der Proportionalitätsfaktor für alle Metalle derselbe ist, in Übereinstimmung mit dem Satze von Wiedemann und Franz. Die Prüfung für die Richtigkeit der elektromagnetischen Formeln fällt hiernach zusammen mit der Prüfung jenes Gesetzes. Es sei nun k das Wärmeleitvermögen in Grammkalorien pro Quadratzentimeter und Sekunden, $\mathfrak{A}k$ das Wärmeleitvermögen in mechanischem Maße, $c^2\gamma$ das elektrische Leitvermögen in elektrostatischem Maße. Wir können dann den Quotienten $\mathfrak{A}k/c^2\gamma$ einerseits auf Grund der Theorie, andererseits aus den beobachteten Werten von k und $\mathfrak{g}$ berechnen. Der Grad der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten gibt dann den Maßstab für die Brauchbarkeit der Theorie. Bei der Berechnung kommen kleine Verschiedenheiten zwischen den von mir, Drude und Lorentz entwickelten Theorien in Betracht. Die numerischen Faktoren stimmen nicht überein, und so ergeben sich für das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten drei verschiedene Formeln, die wir zusammenstellen:

	Riecke	Drude	Lorentz
$\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma}\cdot 10^{10} =$	$0{,}00276\cdot T$	$0{,}00245\cdot T$	$0{,}00163\cdot T.$

Zu der Berechnung des Verhältnisses auf Grund empirischer Daten benutzen wir die Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst. Die Werte, welche sich daraus für das Verhältnis $\mathfrak{A}k/c^2\gamma\,T$ ergeben, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma}\cdot 10^{10}.$$

Metall	$T=291$	$T=373$	A
Al	0,00243	0,00251	0,00180
Fe III	320	332	276
Ni	267	270	256
Cu III	256	259	244
Zn	256	258	249
Pd	288	303	234
Ag	261	262	258
Cd	269	269	269
Sn	280	274	302
Pt	287	301	238
Au	277	275	284
Pb	273	277	250
Bi	367	320	510
Mittelwert	0,00280	0,00281	0,00275

Das Mittel aus allen für die Temperatur von 18° C geltenden Werten ist:

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma}\cdot 10^{10} = 0{,}00280;$$

das Mittel aus allen Werten bei 100° C:

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma}\cdot 10^{10} = 0{,}00281.$$

Die beiden Mittelwerte stimmen vorzüglich überein, aber sie stimmen mit keinem der auf

theoretischem Wege berechneten Faktoren. Am nächsten kommt dem empirischen Werte der aus meiner Theorie folgende, die größte Abweichung zeigt der Wert von Lorentz.

Die bei einem und demselben Metall bei den Temperaturen von 18 und 100° C gefundenen Werte zeigen große Verschiedenheiten; diese habe ich im Jahre 1898 durch die Veränderlichkeit der Elektronendichte mit der Temperatur zu erklären versucht. Dieselbe Annahme hat dann auch Drude im Jahre 1900 gemacht. Das völlig verschiedene Aussehen unserer Formeln mußte jeden Leser unserer Arbeiten stutzig machen, und doch ist es nicht schwer, die Beziehung zwischen denselben herzustellen. Beide ruhen zunächst auf der dualistischen Vorstellung; es ist aber leicht, sie in solche umzuwandeln, bei denen nur die frei beweglichen Elektronen in Betracht kommen. Die allgemeine Formel, durch welche ich die Wärmeleitfähigkeit dargestellt habe, wandelt sich dann um in:

$$\mathfrak{A}k = \frac{1}{2} NL\,\mathfrak{g}\,a\left(1+\frac{2}{3}\delta T\right).$$

δ bezeichnet hier den Temperaturkoeffizienten der Teilchendichte. Die Formel von Drude gibt den von der Temperatur unabhängigen Ausdruck:

$$\mathfrak{A}k = \frac{1}{3} NL\,\mathfrak{g}\,a.$$

Die Formel von Drude bezieht sich aber auf einen ganz anderen Fall von Wärmeleitung, als die meinige. Im allgemeinen ist jeder Wärmestrom begleitet von einem galvanischen Strom. Bei einem isolierten Leiter wird jedoch der galvanische Strom unterdrückt durch die Gegenwirkung einer elektrostatischen Oberflächenladung. Auf diese Wärmeleitung ohne galvanische Strömung bezieht sich die Formel von Drude, auf die Wärmeleitung mit galvanischer Strömung bezieht sich meine Formel. Wendet man die Theorie von Drude auf den letzteren Fall an, so ergibt sich eine Formel, die mit der meinigen bis auf die numerischen Koeffizienten übereinstimmt. Ich halte mich im folgenden an die Formeln meiner Theorie, da sie mit der Erfahrung besser stimmen. Die elektrische Leitfähigkeit ist danach gegeben durch den Ausdruck:

$$c^2\gamma = \frac{1}{3}\varepsilon^2\frac{NL}{\alpha T}\mathfrak{g}.$$

Somit ergibt sich jetzt für das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten[1]):

$$\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma} = \frac{3}{2}\frac{a^2}{\varepsilon^2}\,T\left(1+\frac{2}{3}\delta T\right).$$

Setzen wir den universellen Faktor:

$$\frac{3}{2}\frac{a^2}{\varepsilon^2} = A\cdot 10^{-10},$$

so ergibt sich die Formel:

$$\frac{1}{T}\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma}\cdot 10^{10} = A\left(1+\frac{2}{3}\delta T\right).$$

Aus den Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst kann man nun die beiden Konstanten A und δ berechnen. Für die Konstante δ habe ich das schon in meiner ersten Arbeit getan; eine ausführlichere Berechnung auf Grund der Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst habe ich dann im Jahre 1900 ausgeführt. Die dabei erhaltenen Werte von A sind in der letzten Spalte der Tabelle 4 zusammengestellt.

Der Mittelwert von A ist 0,00275 in vollkommener Übereinstimmung mit meiner Theorie. Die Einzelwerte für die verschiedenen Metalle zeigen allerdings zum Teil beträchtliche Abweichungen vom Mittel; die Abweichungen sind größer, als bei den Werten, die wir früher, ohne Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Elektronendichte, gefunden hatten. Durch die Berücksichtigung dieses Umstandes haben wir gewonnen, daß für jedes Metall nur noch ein Wert A in Betracht kommt; die Übereinstimmung der für verschiedene Metalle geltenden Werte von $\frac{1}{T}\frac{\mathfrak{A}k}{c_2\gamma}$ ist aber nicht besser, sondern schlechter geworden.

Auf einem anderen Wege hat Königsberger die Abweichungen von dem Gesetz von Wiedemann und Franz zu erklären gesucht. Er geht davon aus, daß die Wärmeleitung bei den Metallen nicht bloß durch die Elektronenbewegung vermittelt werde, sondern daß unabhängig davon noch die innere Wärmestrahlung wirksam sei. Das Wiedemann-Franzsche Gesetz würde für den durch Elektronenbewegung bedingten Teil der Wärmeleitung streng gelten, aber nicht für den von der Strahlung abhängenden. Diese Auffassung macht den Wert der Elektronentheorie zu einem sehr problematischen; denn, um die Abweichungen von dem Wiedemann-Franzschen Gesetz zu beseitigen, muß man annehmen, daß unter Umständen ein sehr großer Teil der Wärmeleitung auf Rechnung der inneren Strahlung komme.

1) Ich benutze die Gelegenheit, um einen Fehler, der sich in meinem Referat über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme (Jahrbuch der Radioaktivität und der Elektronik **3**, 32, 1906) findet, zu berichtigen. Die Formel für das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten lautet dort:

$$\frac{\mathfrak{A}k}{c^2\gamma} = \frac{3}{2}\frac{a^2}{\varepsilon^2}\left(1+\frac{2}{3}\delta T\right)\,|\,(1+\delta T).$$

Die richtigen, mit den im Text benutzten übereinstimmenden Formeln stehen, mit etwas anderer Bezeichnung, in meinen Arbeiten vom Jahre 1898 und 1900 (Ann. d. Phys. **66**, 379, Formel 4; vierte Folge, **2**, 838, Formel g). Der Fehler in dem Jahrbuch ist auf eine doppelte Weise entstanden; einmal habe ich vergessen, einen Faktor $1+\delta t$ im Nenner wegzustreichen, der sich gegen einen ebensolchen im Zähler hebt; sodann ist bei dem Druck t in T verwandelt worden.

Aus der von Schuster entwickelten Theorie der inneren Strahlung aber folgt bei Benutzung der gewöhnlichen Werte von Emission und Absorption, daß ihr Anteil an der Wärmeleitung bei den Metallen ein verschwindend kleiner ist[1]). In jedem Falle bringt die Annahme von Königsberger in die Theorie ein fremdes und wesentlich empirisches Element hinein; denn es fehlt zurzeit noch an einer Molekulartheorie der Wärmeleitung der Isolatoren.

Ehe wir die auf Wärme- und Elektrizitätsleitung bezüglichen Betrachtungen verlassen, darf ich der Vollständigkeit halber noch ein Wort über Mischkristalle sagen. Die bei ihnen beobachtete Erniedrigung des Leitvermögens kann kaum anders, als durch eine Bindung vorher freier Elektronen erklärt werden. Ob dabei eine veränderte Anordnung der gebundenen Elektronen eine Rolle spielt, ob man mit Vorgängen zu tun hat, analog der Dissoziation zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, darüber wage ich nicht etwas zu sagen.

Ein drittes Gebiet, auf welchem die Elektronentheorie ihre Kraft zu erproben hat, ist das Gebiet der Thermoelektrizität. Die Theorie ist von mir und von Drude auf Grund der dualistischen Anschauung entwickelt worden. Dabei ergibt sich in einem geschlossenen thermoelektrischen Kreis eine doppelte Ursache für die thermoelektrischen Wirkungen; einmal die Mitführung der Elektrizität durch den Wärmestrom, und dann die Vorgänge an der Grenze zweier Metalle. Auf unitarischer Grundlage hat Lorentz die Theorie der Thermoelektrizität behandelt. Bemerkenswert ist, daß die von der Mitführung herrührenden thermoelektrischen Kräfte erster Ordnung auch in einem geschlossenen Kreise verschwinden, sobald nur eine Art beweglicher Teilchen in Betracht kommt. Beschränken wir uns also auf die von der ersten Potenz der Temperatur abhängenden Glieder, so haben wir nur mit den Vorgängen an der Grenze zweier Metalle zu tun. Diese aber sind von ähnlicher Art, wie die Vorgänge an den Grenzflächen einer Konzentrationskette. Die Analogie kommt auch in der Formel zum Ausdruck, durch welche Lorentz die thermoelektrische Kraft einer aus zwei Metallen zusammengesetzten Kette dargestellt hat. Befindet sich die eine Lötstelle auf der Temperatur T, die andere auf der Temperatur T', so ist die thermoelektrische Kraft gegeben durch:

$$\varepsilon = \frac{2}{3}\frac{c\alpha}{\varepsilon}\log\frac{N_A}{N_B}\cdot(T'-T).$$

Hier sind N_A und N_B die Elektronendichten der beiden Metalle. Mit Hilfe dieser Formel lassen sich aus den bekannten thermoelektrischen Kräften der verschiedenen Metalle gegen Blei die Verhältnisse N/N_{Pb} berechnen. Hier bezeichnet N wie früher die Elektronendichte des betreffenden Metalles, N_{Pb} die des Bleies. Die Resultate der Rechnung sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Metall	$\frac{2}{3}\frac{a\varepsilon}{\varepsilon}\lg\frac{N}{N_{Pb}}$	N/N_{Pb}	N/N_{Pb} nach Tabelle 3
Al	− 77	0,991	6,6
Fe	+1700	1,218	1,2
Ni	−2200	0,774	1,5
Cu	+ 136	1,016	10,9
Zn	+ 234	1,028	4,1
Pd	− 625	0,930	1,4
Ag	+ 214	1,025	11,1
Cd	+ 266	1,031	3,1
Sn	− 43	0,995	2,2
Pt	− 61	0,993	1,4
Au	+ 283	1,033	4,2
Pb	0	1	1
Bi	−5500	0,528	0,2

In der Tabelle fallen die sehr kleinen Unterschiede auf, welche danach zwischen den Elektronendichten der verschiedenen Metalle existieren würden. Das steht in Widerspruch mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Elektronendichten. Die aus der Tabelle 3 sich ergebenden Werte des Verhältnisses N/N_{Pb} sind in der letzten Spalte hinzugefügt.

Wenn die Elektronentheorie von den Gesetzen der thermoelektrischen Kräfte Rechenschaft zu geben vermag, so wird man von vornherein erwarten, daß dies auch bei den von Peltier und Kelvin entdeckten Wärmewirkungen der Fall sei. Näher möchte ich auf diese Dinge nicht eingehen; die Gesetze selber sind zum Teil noch strittig, und für unsere Erkenntnis des metallischen Zustandes würden die Betrachtungen nichts Neues ergeben.

Wir wenden uns zu einer Betrachtung über die Atomwärme der Metalle. Vom Standpunkt der Elektronentheorie aus zerfällt die einem Metall zugeführte Wärme in zwei Teile; der eine vermehrt die Energie der Metallatome, der andere die Energie der Elektronen. Das Elektron betrachten wir als ein punktförmiges Gebilde, dessen Zustand vollkommen bestimmt ist, wenn seine drei Koordinaten in einem mit dem Metall verbundenen Koordinatensystem gegeben sind, als ein Gebilde, welches drei Grade der Freiheit besitzt. Zerlegen wir die Geschwindigkeit des Elektrons nach den drei Koordinatenachsen, so muß die mittlere lebendige Kraft der Komponenten die gleiche sein.

1) Die Bemerkung des Textes wird bestätigt durch die Resultate einer theoretischen Untersuchung, welche Herr Reinganum auf der Grundlage der Maxwellschen Gleichungen ausgeführt hat. Herr Reinganum bemerkt am Schluß seiner Arbeit (diese Zeitschr. 10, 359): „Es ergibt sich also, daß die innere Strahlung bei weitem nicht den beobachteten Wert der Wärmeleitung erklären kann, und auch als Korrektionsgröße (für elektronentheoretische Berechnungen) nicht in Betracht kommt."

Auf jeden der drei Freiheitsgrade des Elektrons kommt somit die mittlere Energie $^1/_3 \alpha T$. Das Metallatom sei ein Gebilde von m Graden der Freiheit; nach einem bekannten Satz von Boltzmann entspricht dann im Falle des Wärmegleichgewichtes jedem Freiheitsgrad dieselbe mittlere Energie, die einem der Freiheitsgrade des Elektrons zugehört. Die ganze Energie des Metallatoms ist also gleich $^1/_3 m \alpha T$. Hiernach ist es nun leicht, den gesamten Wärmeinhalt eines Grammatoms bei der absoluten Temperatur T zu berechnen. Es sei $\mathfrak{N}$ die Zahl der wirklichen Atome in einem Grammatom, p die Anzahl der Elektronen, die auf ein Metallatom kommen; verstehen wir unter $\mathfrak{N}$ das mechanische Äquivalent der Wärme, so wird dann der Wärmeinhalt des Grammatoms:

$$\frac{1}{\mathfrak{N}} \mathfrak{N} (m + 3p) \cdot \frac{1}{3} \alpha T.$$

Somit ist die Atomwärme:

$$W_A = \frac{1}{3} \frac{\alpha \mathfrak{N}}{\mathfrak{A}} (m + 3p) = 0{,}989 \cdot (m + 3p).$$

Auf der anderen Seite ist die Atomwärme gleich dem Produkt aus der spezifischen Wärme c und aus dem Atomgewicht a des Metalles. Setzt man die beiden Ausdrücke gleich, so ergibt sich:

$$m + 3p = \frac{ca}{0{,}989},$$

eine Gleichung, aus der man zunächst den Wert von $m + 3p$ berechnen kann. Wäre die Anzahl der Freiheitsgrade eines Metallatoms bekannt, so wäre damit auch p, die Zahl der auf ein Metallatom kommenden freien Elektronen, gegeben. Nun ist bei den Atomen einiger Metalldämpfe $m = 3$; wir nehmen an, daß die Atome eines Metalles auch im festen Zustand sich wie Gebilde von drei Freiheitsgraden verhalten. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich dann die in der vierten Spalte der Tabelle 6 zusammengestellten Werte von p; zum Vergleich sind in der fünften Spalte die Werte von p aus der Tabelle 3 wiederholt.

Tabelle 6.

Metall	Atomwärme	$m + 3p$	p	p nach Tab. 3
Al	5,80	5,86	0,93	5,1
Fe	6,37	6,44	1,15	0,7
Ni	6,38	6,45	1,15	0,8
Cu	5,89	5,95	0,98	6,2
Zn	6,25	6,31	1,10	2,9
Pd	6,28	6,35	1,12	1,0
Ag	6,15	6,22	1,07	8,9
Cd	6,36	6,43	1,14	2,2
Sn	6,64	6,71	1,24	2,8
Pt	6,32	6,39	1,13	1,0
Au	5,92	5,98	0,99	3,5
Pb	6,49	6,56	1,19	1,4
Bi	6,29	6,36	1,12	0,3

Wir haben bei der vorhergehenden Rechnung von dem Boltzmannschen Verteilungssatz Gebrauch gemacht. Trotzdem stehen unsere Betrachtungen mit diesem Satz in einem gewissen Widerspruch. Die Zahl der Freiheitsgrade eines Metallatoms ist sicher größer als 3; wir brauchen, um uns davon zu überzeugen, nur an das komplizierte Spektrum des Quecksilbers zu denken. Die Atomwärme des Quecksilberdampfes verhält sich aber doch tatsächlich so, wie die eines Gebildes von drei Graden der Freiheit. Der Boltzmannsche Satz ruht auf der Voraussetzung, daß das betrachtete System mit der Zeit von selber alle Zustände durchlaufe, die mit der Erhaltung der Energie verträglich sind. Der Widerspruch könnte vielleicht dadurch sich lösen, daß jene Voraussetzung bei den gebundenen Elektronen nicht erfüllt ist.

Bei den vorhergehenden Rechnungen haben wir die potentielle Energie der Atome nicht berücksichtigt. Das ist natürlich unzulässig, wenn die Atome nach ihren Gleichgewichtslagen mit einer Kraft zurückgezogen werden, welche dem Abstande von der Ruhelage proportional ist. Das Gesetz der Anziehung müßte ein anderes sein. Es ist mit Bezug hierauf nicht ohne Interesse, daß bei einer der dritten Potenz der Entfernung proportionalen Anziehung die mittlere potentielle Energie nur 33 Proz. der Gesamtenergie ausmacht; ist die Anziehung der fünften Potenz der Entfernung proportional, so reduziert sich die mittlere potentielle Energie auf 22 Proz. der Gesamtenergie.

Auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen können wir noch eine Frage lösen, die vielleicht ein gewisses chemisches Interesse besitzt, die Frage nach dem Halbmesser der als kugelförmig gedachten Metallatome. Bezeichnen wir, wie früher, mit a die Atomdistanz, so ist die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter:

$$N = p/a^3.$$

Nun sind in der Tabelle 2 die Werte der Produkte NL angegeben; setzen wir danach:

$$NL = z \cdot 10^{16},$$

so wird

$$L = \frac{z \cdot a^3 \cdot 16^{16}}{p}.$$

Auf der anderen Seite wird die Weglänge L durch die Atomdistanz und den Atomhalbmesser bestimmt nach der bekannten Formel:

$$L = \frac{a^3}{\pi \varrho^2}.$$

Setzt man die beiden Ausdrücke der Weglänge einander gleich, so ergibt sich:

$$\varrho = \sqrt{\frac{p}{\pi z}} \cdot 10^{-8} \text{ (cm)}.$$

Die Resultate der Rechnung sind in der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 7 zu-

sammengestellt. Die Werte der Tabelle beziehen sich auf eine Temperatur von 18° C.

Tabelle 7.

Metall	$L \cdot 10^8$	$\varrho \cdot 10^8$	$\varrho \cdot 10^8$	$L \cdot 10^8$
Al	30,0	0,42	0,06	5,56
Fe	4,0	0,95	0,75	6,65
Ni	4,4	0,88	0,72	6,54
Cu	38,3	0,32	0,80	6,04
Zn	12,4	0,62	1,00	4,62
Pd	6,7	0,82	0,79	7,48
Ag	52,7	0,45	0,91	6,38
Cd	13,5	0,71	1,18	4,84
Sn	0,8	0,92	1,40	4,25
Pt	6,7	0,84	0,77	7,77
Au	23,0	0,48	0,89	6,72
Pb	6,6	1,19	1,29	5,56
Bi	1,4	2,78	1,40	5,54

Ein von dem Vorhergehenden ganz verschiedener Weg zur Berechnung des Atomhalbmessers ist durch die früher eingeführte Annahme gegeben, daß die Atome bei den Schmelzpunkten der Metalle sich unmittelbar berühren. Es ist einleuchtend, daß die so erhaltenen Werte im allgemeinen die Bedeutung oberer Grenzen haben werden. Die vierte Spalte der Tabelle 7 enthält die aus der Schmelztemperatur nach den früheren Formeln abgeleiteten Werte von ϱ, die fünfte Spalte die entsprechenden Werte der Weglänge. Die beiden für ein und dasselbe Metall gefundenen Werte von ϱ stimmen so weit überein, als es unter den vorliegenden Verhältnissen erwartet werden kann. In den beiden für die verschiedenen Metalle gefundenen Wertreihen spricht sich in übereinstimmender Weise eine periodische Abhängigkeit des Atomhalbmessers vom Atomgewicht aus.

Es wäre nun meine Aufgabe, von dem Hall-Effekt zu sprechen und von dem ganzen Bündel der merkwürdigen, von Nernst und v. Ettingshausen entdeckten Wirkungen. Allein diesen Erscheinungen gegenüber versagt die unitarische Theorie. Die Formeln, welche von mir und von Drude auf Grund der dualistischen Theorie für jene Erscheinungen abgeleitet worden sind, halten der experimentellen Prüfung so wenig stand, wie die von Gans auf einem strengeren Wege gefundenen. Unter diesen Umständen begnüge ich mich, festzustellen, daß hier in dem Gebäude der Elektronentheorie eine bis in die Fundamente gehende Lücke vorhanden ist.

Zum Schluß bleibt uns noch die Betrachtung der optischen Eigenschaften der Metalle. Wir führen allgemein die optischen Eigenschaften der ponderabeln Körper auf die Existenz von Elektronen zurück, die mit den ponderabeln Atomen verbunden sind, und in diesen um bestimmte Gleichgewichtslagen mit bestimmten Perioden schwingen. Sofern auch im Innern der Metallatome solche gebundene Elektronen vorhanden sind, finden die Gesetze, die für dielektrische Medien gelten, auch auf die Metalle Anwendung. Aber in den Metallen haben wir außer den gebundenen Elektronen noch die freien, und diese werden sich ebenfalls an den optischen Erscheinungen beteiligen. Daraus ergibt sich bei den Metallen sowohl für die Absorption, als für die Emission eine doppelte Ursache. Die Absorption einer auf ein Metall fallenden Welle rührt zu einem Teil daher, daß die gebundenen Elektronen in Mitschwingung versetzt werden. Die hierdurch bedingte Absorption erreicht erst dann merkliche Beträge, wenn die Periode der einfallenden Wellen mit der Periode der Eigenschwingungen der Elektronen übereinstimmt. Anders verhalten sich die freien Elektronen; sie werden durch jede ankommende Welle in eine hin- und herflutende Bewegung versetzt und absorbieren dadurch einen Teil der einfallenden Energie; daraus folgt eine auf alle möglichen Wellenlängen sich erstreckende Absorption. Es fragt sich, welche Rolle die freien Elektronen bei der Emission des Lichtes spielen. Die Vorstellung, welche Lorentz mit Bezug hierauf ausgebildet hat, ist folgende: Die freien Elektronen werden fortdauernd durch ihre Zusammenstöße mit den Metallatomen gehemmt; sie erleiden dabei große und plötzliche Verzögerungen. Diese bilden die Ursache für die Aussendung von Röntgenstrahlen. In dem umgebenden Äther entsteht dadurch ein komplizierter Bewegungszustand, der durch die Superposition der unendlich vielen Röntgenstrahlen hervorgerufen wird. An Stelle dieser komplizierten Bewegung wird dann auf Grund des Fourierschen Prinzips eine Superposition harmonischer Wellen gesetzt. In der Tat hat Lorentz auf diesem Wege einen Ausdruck für das Emissionsvermögen eines Metalles abgeleitet, in dem außer der Wellenlänge, der Temperatur und gewissen universellen Konstanten noch die Leitfähigkeit des Metalles auftritt. Andererseits ist es natürlich leicht, einen Ausdruck für das Absorptionsvermögen auf Grund der Annahme zu erhalten, daß die Absorption lediglich durch die galvanischen Wechselströme bedingt sei, welche die einfallende Welle in dem Metall erregt. Hagen und Rubens haben gezeigt, daß die aus jener Annahme sich ergebende Formel für lange Wellen mit der Erfahrung übereinstimmt. Eine Prüfung der Lorentzschen Theorie ergibt sich nun, wenn man das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen eines Metalles berechnet; dieses Verhältnis muß ja gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers sein. In der Tat ergibt sich ein Ausdruck, der für den Fall langer Wellen mit dem Gesetz von Planck stimmt.

Daß die Lorentzschen Gleichungen nur für den Fall langer Wellen gelten, hat einen doppelten Grund. Einmal ist das Zeitintervall, für welches die Fouriersche Entwicklung ausgeführt wird, von vornherein verhältnismäßig groß genommen. Sodann vernachlässigt die Theorie die Schwingungen der gebundenen Elektronen, welche gerade bei den kleineren Wellenlängen wesentlich sind.

Wir wollen nun die optischen Erscheinungen zu einer Prüfung der früheren Resultate benutzen. Die Absorptions- und Emissionsverhältnisse bei langen Wellen können uns nichts Neues bringen; man kann ja die für lange Wellen geltenden Formeln benutzen, um die Leitfähigkeit der Metalle zu berechnen. Solange die berechneten Werte mit den beobachteten stimmen, können auch die weiteren Folgerungen keine anderen sein als die früher entwickelten. Wir wenden uns daher zu einer Erweiterung der Theorie, zu einer Beseitigung der beschränkenden Annahmen, welche den Formeln von Hagen und Rubens zugrunde liegen.

Die Erweiterung der Theorie besteht natürlich zunächst in der Berücksichtigung des Einflusses, den die gebundenen Elektronen üben. Aber auch abgesehen davon, bedarf die Theorie einer Korrektion. Die von Hagen und Rubens benutzten Formeln setzen voraus, daß die Geschwindigkeit der freien Elektronen der wirkenden Kraft proportional sei; sie vernachlässigen die Beschleunigung, welche durch jene Kraft erzeugt wird. Formeln, welche den beiden Umständen Rechnung tragen, sind zuerst von Drude aufgestellt worden. Aber auch die von Drude entworfene Theorie ist nicht allgemein gültig, denn sie vernachlässigt die von den gebundenen Elektronen erzeugte Absorption.

Ehe wir das Ergebnis der Theorie selber mitteilen, wollen wir überlegen, was aus den Beobachtungen für die optischen Eigenschaften der Metalle folgt. Die Beobachtungen geben einmal das Brechungsverhältnis n für die benutzte Wellenlänge, außerdem den sogen. Exstinktionskoeffizienten $\varkappa$, durch welchen die Schwächung bestimmt wird, die das Licht beim Eindringen in das Metall erleidet. So hat Drude bei einer Reihe von Metallen die Werte von n und $n\varkappa$ für Natriumlicht aus seinen Beobachtungen berechnet. Von der Theorie werden wir verlangen, daß sie zeigt, wie die Größen n und $\varkappa$ von den Eigenschaften der freien und der gebundenen Elektronen abhängen. Um die Formeln bequem schreiben zu können, ist es zweckmäßig, zwei abkürzende Bezeichnungen einzuführen. Wir fassen einmal zusammen, was von den gebundenen Elektronen herrührt. Es können verschiedene Arten von solchen Elektronen vorhanden sein, die sich durch die Längen der von ihnen im Äther erzeugten Wellen unterscheiden. Wir bezeichnen die einer bestimmten Elektronengattung entsprechende Wellenlänge mit λ_k, die Zahl der Elektronen dieser Gattung, die im Kubikzentimeter des Metalles enthalten ist, mit N_k; die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sei λ. Dann setzen wir abkürzend die über alle Gattungen gebundener Elektronen auszudehnende Summe:

$$\Sigma \frac{\varepsilon^2 N_k}{\pi c^2 \mu} \frac{\lambda_k^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_k^2} = q - 1 .$$

In einem zweiten Ausdruck fassen wir die den freien Elektronen entsprechenden Größen zusammen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher; N die Dichte der freien Elektronen; γ die galvanische Leitfähigkeit in elektromagnetischem Maße. Wir setzen nun:

$$x = 2\pi \frac{\mu c^3 \gamma}{\varepsilon^2 \lambda N} .$$

Mit Benutzung dieser Abkürzungen fassen sich die Ergebnisse der Theorie in den beiden Formeln zusammen:

$$n^2(\varkappa^2 - 1) = \frac{2x}{1 + x^2} \cdot c\lambda\gamma - q$$

und

$$n^2\varkappa = \frac{1}{1 + x^2} c\lambda\gamma .$$

Von diesen beiden Gleichungen hat Drude nur die erste benutzt. Er betrachtet den Wert von q als gegeben; zuerst vernachlässigt er q gegen $c\lambda\gamma$, d. h. er vernachlässigt den Einfluß der gebundenen Elektronen und berücksichtigt nur die Beschleunigung der freien. Bei einer zweiten Berechnung setzt er $q = 3$, dem Werte, der bei durchsichtigen Mitteln im allgemeinen den Beobachtungen entspricht. Beide Verfahren sind willkürlich, da die Unbekannten x und q durch die Gleichungen völlig bestimmt sind. Ich habe daher die Rechnung wiederholt, und dabei ergab sich in der Tat, daß die von Drude gemachten Annahmen unzulässig sind. Die aus den Gleichungen für einige Metalle folgenden Werte von x und q sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Ist x bekannt, so

Tabelle 8.

Metall	x	q	$N \cdot 10^{-22}$	β
Al	8,55	103,6	40,4	6,57
Fe	3,97	55,4	19,7	2,29
Ni	4,93	50,8	18,8	2,04
Cu	24,51	76,8	25,5	3,02
Zn	4,91	88,5	36,8	5,49
Ag	40,37	52,3	16,6	2,77
Cd	6,32	47,7	22,7	4,81
Sn	4,19	39,7	21,6	4,53
Pt	4,20	59,7	24,1	3,55
Au	20,54	34,6	13,2	2,19
Pb	3,35	38,8	15,8	4,69
Bi	0,92	−3,4	10,0	3,44

kann dann auch die Dichte N der freien Elektronen berechnet werden. Die gefundenen Zahlen sind in den letzten Spalten der Tabelle enthalten.

Ich bin damit am Ende meiner Ausführungen angelangt. Als ein erfreuliches Resultat darf ich es verzeichnen, daß die auf so verschiedenen Wegen abgeleiteten Dichten der freien Elektronen der Größenordnung nach so wohl übereinstimmen. Dasselbe gilt von den für die Halbmesser der Metallatome gefundenen Werten; als ein bemerkenswertes, wenn auch kaum überraschendes Resultat darf der periodische Charakter der Elektronendichte und des Atomhalbmessers hervorgehoben werden. Diese positiven Ergebnisse ermutigen zu weiterem Vordringen auf dem eingeschlagenen Wege. Die Lücken und Inkongruenzen der Theorie aber zeigen, wieviel noch zu tun ist, ehe wir uns sorglos jenem Wege anvertrauen dürfen. Der Zweck meines Vortrags ist erreicht, wenn er in diesem Sinne zur Mitarbeit Anregung gibt.

(Eingegangen 24. Juni 1909.)

Über die Konstitution der Metallegierungen.

Von G. Tammann.

Meine Herren! Nachdem mein hochverehrter Kollege uns das tiefere Wesen der Metalle, zu dem sich der Physiker durch das Studium elektrischer Erscheinungen durchgerungen hat, enthüllte, erlaube ich mir, Ihre Aufmerksamkeit auf kurze Zeit für die chemischen Beziehungen der Metalle zueinander in Anspruch zu nehmen. Von jeher ist unter den angewandten Wissenschaften der Metallurgie eine besondere Bedeutung zuerkannt worden. Daß die Wertschätzung der Metallurgie bei den Vertretern der Technik und der Regierung noch zugenommen hat, davon belehren uns die Aachener Einrichtungen, mit deren Hilfe es meinen ausgezeichneten Aachener Kollegen gelingen wird, der Metallurgie zu weiterer fruchtbringender Entwicklung zu verhelfen.

Es ist merkwürdig, daß die Chemie der Legierungen, nach deren Kenntnis und Benutzung man die Kultur des Menschengeschlechtes bemessen hat, bis vor kurzem so wenig entwickelt war. Der Grund dafür ist aber darin zu suchen, daß die alten Methoden der anorganischen Chemie auf die Legierungen nicht anwendbar waren und geeignete Methoden fehlten. Es mußten daher neue geeignete Methoden geschaffen werden. Diese entwickelten sich erst auf der Grundlage eines vor kurzem entwickelten Teiles der physikalischen Chemie, der Lehre vom Gleichgewicht heterogener Systeme.

Die Fundamentalfrage nach der Struktur der Legierungen, ob dieselben aus Kristalliten der ursprünglichen Metalle, Verbindungen derselben oder Mischkristallen bestehen, konnte, wie erwähnt, nach den alten Methoden der Chemie nicht gelöst werden. Doch führt folgende allgemeine Methode zu diesem Ziel und gestattet die Zusammensetzung der Metallverbindungen und die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle exakt zu bestimmen, indem sie die Vorgänge während der Abkühlung homogener Schmelzen mit zwei und mehr Metallen verfolgt.

Gesetzt, uns ist der Wärmeinhalt aller Mischungen eines Zweistoffsystems für konstante Masse bei konstantem Druck und variablen Temperaturen bekannt. Um die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der Konzentration und Temperatur zu übersehen, tragen wir senkrecht auf der Temperaturkonzentrationsebene Gerade auf, deren Länge proportional dem Wärmeinhalt der Mischung ist.

Wir erhalten dann in jedem Falle vier verschiedene Gruppen von Flächen: 1. eine Fläche, welche den Wärmeinhalt der flüssigen Mischungen wiedergibt, 2. eine aus mehreren Blättern bestehende Fläche für die Gemenge von Flüssigkeit und Kristallen, 3. ebene Dreiecke, welche senkrecht auf der Temperaturkonzentrationsebene stehen und die Änderung des Wärmeinhaltes während des Ablaufes einer Reaktion im nonvarianten Gleichgewicht angeben, und schließlich 4. Flächen, welche den Wärmeinhalt der Gemenge zweier Kristallarten angeben.

Eine solche Wärmefläche übersehen Sie für den speziellen Fall, daß die beiden flüssigen Komponenten sich in allen Verhältnissen mischen und beide Komponenten nebst einer Verbindung aus den Schmelzen ohne Bildung von Mischkristallen kristallisieren, am Modell, Fig. 1.

Die Projektion der Kurven und Geraden, in denen sich die verschiedenen Flächen schneiden, auf die Konzentrationstemperaturebene ergibt

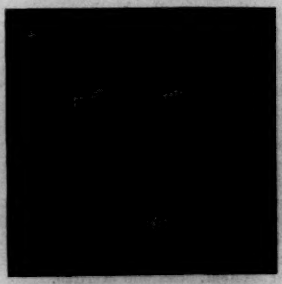


Fig. 1.

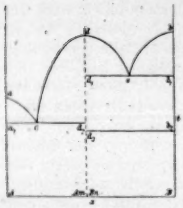


Fig. 2.

das bekannte Schmelzdiagramm Fig. 2. Bei fünf ausgezeichneten Konzentrationen ändert sich der Wärmeinhalt bei der Kristallisation diskontinuierlich, während die Schmelzung sich bei einer bestimmten konstanten Temperatur vollzieht, nämlich bei den beiden Komponenten, der Verbindung, und den beiden eutektischen Punkten. Bei allen übrigen Schmelzen gibt es außer einer diskontinuierlichen Änderung des Wärmeinhaltes noch ein Gebiet beschleunigter Änderung des Wärmeinhaltes. Man ersieht, daß für die Untersuchung nicht nur der Beginn der Kristallisation, sondern auch gerade das Ende derselben, bei dem sich der Wärmeinhalt diskontinuierlich ändert, von Bedeutung sein wird. Zur Feststellung der Zusammensetzung der Verbindung hat man außer der Lage des Maximums der Temperatur des Beginns der Kristallisation noch die der Konzentrationen, bei denen die diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhaltes bei den eutektischen Temperaturen verschwindet.

Um sich über die Fläche des Wärmeinhaltes im vorliegenden Fall zu informieren, braucht man nur während der Abkühlung der Schmelzen ihre Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit zu beobachten. Auf den Abkühlungskurven findet man Knicke, welche dem Beginn der Kristallisation, und Haltepunkte, die dem Ende der Kristallisation entsprechen. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte ändert sich mit der Konzentration, wie die Abstände der Dreieckseiten $a_1 c$, $c d_2$, $d_1 e$ und $e b_1$ von ihren Grundlinien. In dieser Weise kann man in jedem einzelnen Falle die Frage entscheiden, ob die beiden Komponenten eine Verbindung bilden. Wenn eine oder mehrere Verbindungen auftreten, so kann man ihre Zusammensetzung bis auf wenige Zehntel Prozent sicher ermitteln, und wenn Mischkristalle sich bilden, die Grenzen der Mischungslücken feststellen. Auch andere Fragen können auf diesem Wege entschieden werden. So können die Grenzen einer Mischungslücke im flüssigen und festen Zustande für eine Temperatur, bei der ein nonvariantes Gleichgewicht besteht, bestimmt werden.

Mit der Fläche des Wärmeinhaltes im engstem Zusammenhang befindet sich die Struktur der Legierungen. Dieser Fläche oder ihrer Projektion auf die Temperaturkonzentrationsebene sind sofort die Bedingungen zu entnehmen, bei denen die Legierung vollständig flüssig, ein Gemenge von Flüssigkeit und eine Kristallart, oder ein Gemenge zweier Kristallarten ist. Untersucht man bei Zimmertemperatur die Struktur der Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, so findet man für unseren Fall folgende Verhältnisse. Die Reguli der beiden reinen Komponenten und der Verbindung bestehen aus einer einzigen Kristallart, der Regulus von der Zusammensetzung des eutektischen Punktes c besteht aus einem sehr feinkörnigen Gemenge der Kristalle A und der Verbindung. Dieses Eutektikum findet sich aber auch in allen Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen A und der Verbindung liegt, und zwar ändert sich die Menge des Eutektikums, welches von A bis c die primär gebildeten Kristalle von A und von c bis $Am\,Bn$ die der Verbindung umhüllt, mit der Konzentration, wie die Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bei der eutektischen Temperatur. Die Untersuchung der Struktur muß also das Bild, welches man sich über dieselbe auf Grund der beobachteten Abkühlungskurven zu machen hat, bestätigen. Nur wenn im festen Zustande noch weitere strukturändernde Reaktionen in den vorhandenen Kristalliten sich vollziehen, können Abweichungen von der Bilderreihe, welche auf Grund der thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation aus der Schmelze zu erwarten waren, auftreten. Doch kann man auch in diesem Falle häufig die Struktur, welche der Kristallisation der Schmelze entspricht, erzwingen, wenn man durch Abschrecken die strukturändernde Reaktion überspringt.

Jedes Zweistoffsystem hat eine eigene, ihm eigentümliche Fläche des Wärmeinhaltes, doch lassen sich diese Flächen in typische Teile zerlegen, deren Anzahl eine recht beschränkte ist. Etwa neun typische Wärmeflächen genügen, um die Wärmeflächen aller metallischen Zweistoffsysteme aufzubauen. Die Flächen anderer Eigenschaften, des Volumens, des elektrischen Leitvermögens und des Magnetismus, sind nur in der Form der einzelnen Stücke, aus welchen die Wärmefläche besteht, untereinander und von der Wärmefläche verschieden. Projiziert man die Schnittlinien der einzelnen Teile der Eigenschaftsflächen eines Systems auf die Temperaturkonzentrationsebene, so erhält man von jeder Fläche dieselben Schmelzkurven, dasselbe Zustandsdiagramm. Gleichgültig, welche der Eigenschaften man verfolgt, man muß auf verschiedenen, voneinander unabhängigen Wegen immer zu denselben Resultaten betreffs der Verbin-

dungsfähigkeit der Metalle, zu denselben Formeln ihrer Verbindungen, zu derselben Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle usw. gelangen. Der Grund hierfür liegt in dem Umstande, daß bei Schmelzen der Komponenten, Verbindungen und Eutektikas nicht nur der Wärmeinhalt, sondern auch alle übrigen Eigenschaften, mit Ausnahme der Masse, sich diskontinuierlich ändern.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei denjenigen Eigenschaften, bei denen ihr Wert unabhängig von der Anordnung und der Dimension der das heterogene System zusammensetzenden Phasen ist. Das trifft für den Wärmeinhalt und das Volumen zu, nicht aber für das elektrische Leitvermögen, den Magnetismus und die elektrischen Eigenschaften, daher wird der Wert dieser Eigenschaften für dieselbe Temperatur und Gesamtzusammensetzung des Systems vieldeutig.

Wenn der Wert der Eigenschaften von der Anordnung der die Legierung zusammensetzenden Kristalle unabhängig ist, so braucht man nur die Eigenschaftswerte der betreffenden Kristallarten zu kennen, um nach der Mischungsregel den betreffenden Eigenschaftswert des Gemenges zu berechnen. Für die in den Legierungen auftretenden Reihen von Mischkristallen hat man die sich kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sich ändernden Werte der Eigenschaft zu bestimmen. Beim Volumen und Wärmeinhalt ändern sich die Werte fast linear mit der Zusammensetzung des Mischkristalles, beim elektrischen Leitvermögen, bei den elastischen Eigenschaften und dem Magnetismus, wo der Einfluß der Zusammensetzung des Mischkristalles sehr erheblich sein kann, treten auch kompliziertere Gesetze auf. So gibt es für die Magnetisierbarkeit in einer Reihe von Mischkristallen Maxima der Magnetisierbarkeit.

Bemerkenswert ist, daß die größeren Werte der Magnetisierbarkeit nur den festen Lösungen, deren Lösungsmittel das ferromagnetische Metall ist, zukommen, und daß der Magnetismus der Verbindungen ferromagnetischer Metalle verschwindend klein ist. Diese Regeln gestatten auf Grund des Zustandsdiagramms die Bestimmung derjenigen Legierung, für welche der Magnetismus verschwindet.

Eine umfassendere Untersuchung der elastischen Eigenschaften, der thermoelektrischen und der optischen Eigenschaften der Legierungen steht noch aus.

Für das Gleichgewichtspotential einer Legierung gegenüber ihrer edleren Komponente und für die Auflösungsgeschwindigkeit tritt, sobald an Stelle einer der beiden Kristallarten eine neue auftritt, eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaft ein.

Das Studium der Eigenschaften der Metallverbindungen und Mischkristallreihen verspricht noch manche interessante Tatsache, welche gewiß die Theorie über das Wesen des metallischen Zustandes erweitern werden.

Nach der thermischen Methode sind die meisten binären Kombinationen der zugänglichen Metalle untersucht worden. Die Hauptresultate dieser Untersuchungen sind folgende: In der Tabelle 1 [1]) sind die Formeln der Verbindungen, welche 20 Metalle untereinander bilden, zusammengestellt, das Zeichen 0 sagt aus, daß die beiden betreffenden Metalle keine Verbindung miteinander bilden. Sie entnehmen dieser Tabelle folgende Regeln:

1. Die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbindungen.

Schalten wir fürs erste die beiden ersten kleinen Perioden aus, so zerfällt das periodische System in eine Reihe von natürlichen Gruppen im engeren Sinne, von denen in der Regel nur je drei Glieder bekannt sind; diesen Elementen scheint die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, abzugehen. Die Gruppen, von denen bewiesen ist, daß die einzelnen aufeinander folgenden Glieder sich miteinander nicht verbinden können, sind folgende:

Cu	*Zn*	*(Ge)*	*(As)*
Ag	*Cd*	*Sn*	*Sb*
Au	*Hg*	*Pb*	*Bi*

Dazu käme noch die Gruppe der Edelgase, denen ja die Verbindungsfähigkeit überhaupt abgeht.

Bisher ist nur eine Ausnahme bekannt, nämlich *Br* und *J* bilden nach Meerum Terwogt eine, allerdings wenig stabile Verbindung *JBr*.

2. Ein beliebiges Element bildet entweder mit allen Elementen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne Verbindungen oder es geht mit keinem der Gruppenglieder eine Verbindung ein.

Bei den Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen findet man zahlreiche Bestätigungen dieser Regel, allerdings sind hier Verbindungen mit allen natürlichen Gruppen, bis auf die der Edelgase, zu verzeichnen.

Überzeugender illustriert die Regel das Verhalten der Metalle der Kupfergruppe zu anderen fremden Metallen.

Bei den binären Kombinationen der Elemente der Kupfergruppe mit 17 anderen Elementen finden sich nur zwei Ausnahmen von der Regel; *Au* bildet mit *Pb* zwei Verbindungen, während *Pb* mit *Cu* und *Ag* im untersuchten Temperaturintervall keine Verbindungen eingeht, und *Si* bildet mit *Cu* Verbindungen, während es sich

1) Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 798, 1908.

Tabelle 1. Verbindung der Metalle.

	Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Hg	Al	Tl	Si	Sn	Pb	Sb	Bi	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Cr
Cu	0	0	0	$\frac{Cu_2Mg_2}{Cu_2Mg}$	$\frac{Cu_5Zn_8}{CuZn_4}$	Cu_2Cd_3		$\frac{Cu_9Al_4CuAl}{CuAl_2}$	0	$Cu_3SiCu_{19}Si_6$?	$\frac{Cu_6Sn_5Cu_{10}Sn}{Cu_3Sn}$	0	$\frac{Cu_2Sb}{Cu_3Sb}$	0	0	0	0	0	0	0
Ag		0	0	$\frac{AgMg}{AgMg_2}$	Ag_2Zn_3 $AgZn$ Ag_2Zn_5 $AgZn_3$	Verbindungen sehr wahrscheinlich		$\frac{Ag_2Al}{AgAl}$	0	0	$\underline{Ag_4Sn}$	0	$\underline{Ag_3Sb}$	0	0	0	0	0	0	0
Au					Au_2Zn Au_3Zn_8	Au_4Cd_3 $AuCd_2$		$\frac{Au_4Al_2Au_2Al_3}{Au_2AlAuAl}$ $\underline{AuAl_2}$	0		$AuSnAuSn_2$ $AuSn_4$	Au_2Pb $AuPb_2$	$AuSb_2$	0		0		0	0	0	
Mg					$MgZn_2$	$\underline{MgCd}$		Mg_4Al_3	$\frac{Mg_5Tl_2Mg_2Tl}{Mg_2Tl_3}$	$\underline{Mg_2Si}$	$\underline{Mg_2Sn}$	Mg_2Pb	$\underline{Mg_3Sb_2}$	$\underline{Mg_3Bi_2}$				$\frac{Mg_2Ni}{MgNi_2}$			
Zn						0	0	0	0		0	0	$\frac{Zn_3Sb_2}{ZnSb}$	0		Zn_3Fe $ZnFe$	$CoZn_4$	$\frac{Zn_2Ni}{ZnNi}$			X
Cd							0	0	0			0	$\frac{Cd_3Sb_2}{CdSb}$	0				Cd_4Ni			
Hg									Hg_2Tl		$HgSn$	0		0							
Al									0	0	0	0	$\underline{AlSb}$	0	Al_4Mn? $AlMn_2$?	Al_6Fe_2	$\frac{Co_2Al_{13}}{Co_2Al_9}$ $CoAl$	$\frac{NiAl_3}{NiAl_2}$ $NiAl$			$AlCr_2$
Tl										0	0	Tl_4Pb?	$\underline{Tl_2Sb}$	$\frac{Tl_2Bi_2}{Tl_4Bi_2}$		0	0	0			
Si											0	0	0	0	$\underline{Mn_2Si}$ $MnSi$	$FeSi$	$\frac{Co_2Si}{Co_3Si}$ $CoSi$ $CoSi_2$ $CoSi_3$	$\frac{Ni_2Si}{Ni_3Si}$ Ni_2Si_2 $NiSi$ Ni_2Si_3			Verbindungen
Sn													$SnSb$	0	$\frac{SnMn_3SnMn_2}{SnMn_3}$	X	$\frac{SnCo_3}{Sn_4Co_3}$	$\frac{Sn_2Ni_3}{SnNi_2}$ $SnNi_4$?		$\frac{SnPt_2SnPt}{Sn_2Pt_3Sn_4Pt_3}$	0
Pb													0	0	0	0	0	0	$\frac{Pb_2PdPbPd}{PbPd_2PbPd_4}$	$\frac{PbPt}{\text{und zwei andere}}$	0
Sb														0	$\frac{Sb_2Mn_3}{SbMn_2}$	$\frac{Sb_4Fe}{Sb_2Fe_3}$	$SbCo$ Sb_3Co	$\frac{Sb_3Ni_4Ni_2Sb}{Sb_2Ni_3Sb_2Ni_4}$			$\frac{Sb_2Cr}{SbCr}$
Bi																0	0	$\frac{Bi_2Ni}{BiNi}$?			0
Mn																0		Verbindungen			
Fe																	0	$FeNi_2$?			X
Co																		0			X

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
H −259	*He* unter −267	*Li* 186	*Be* unter *Ag*	*B* nicht geschmolz.	*C* nicht geschmolz.											*N* −210	*O* −245	*F* −223
	Ne	*Na* 98	*Mg* 651	*Al* 687	*Si* 1430											*P* 44 und 630	*S* 115	*Cl* −102
	Ar −188	*K* 63	*Ca* 780	*Sc*	*Ti* über 2200	*V* 1680	*Cr* 1515	*Mn* 1247	*Fe* 1545	*Co* 1505	*Ni* 1484	*Cu* 1084	*Zn* 419	*Ga* 30	*Ge* 900?	*As* bei Rotglut	*Se* 217	*Br* −7
	Kr −169	*Rb* 39	*Sr* Rotglut	*Y*	*Zr* höher als *Si*	*Nb* 1950	*Mo* über 2100		*Ru* über 1950	*Rh* höher als *Pt*	*Pd* 1587	*Ag* 961	*Cd* 322	*In* 155	*Sn* 232	*Sb* 631	*Te* 450	*J* 113
	X −140	*Cs* 27	*Ba* 850	*La* 810	*Ce* 623	*Nd* 840	*Pr* 940											
				Yb		*Ta* 2300	*W* über 2300		*Os* 2500	*Ir* 2200	*Pt* 1780	*Au* 1064	*Hg* −39	*Tl* 302	*Pb* 327	*Bi* 268		
					Th		*U*											

mit *Ag* nicht verbindet. Dieses der Regel günstige Resultat würde noch verbessert werden, wenn man auch das Verhalten der Metalloide zu *Cu*, *Ag* und *Au* berücksichtigen würde.

Ein ebenso günstiges Resultat erhält man bei der Untersuchung der Verbindungsfähigkeit der Elemente der *Zn*-Gruppe. Bei den binären Kombinationen mit 15 fremden Metallen, einschließlich der Natriumverbindungen, findet man nur zwei Ausnahmen, und zwar beim Verhalten des *Tl* zu *Hg* und des *Sn* zu *Hg*. Während *Zn* und *Cd* mit *Tl* keine Verbindungen bilden, gibt *Tl* mit *Hg* nach Kurnakow eine Verbindung, und während *Sn* mit *Zn* keine Verbindungen gibt, geben *Hg* und *Cd* mit *Sn* je eine Verbindung.

Auch in der Gruppe des *Ni*, *Pd* und *Pt* findet man bei 14 binären Kombinationen nur eine Ausnahme. Da *Pt* und *Pd* mit *Pb* Verbindungen geben, so müßte auch *Ni* und *Pb* eine Verbindung bilden, doch konnte nach dem Erhitzen der beiden Metalle bis etwas über den Schmelzpunkt des *Ni* eine Verbindung nicht gefunden werden.

Es ist also bei diesen natürlichen Gruppen im engeren Sinne eine weitgehende Analogie der Gruppenglieder gegenüber fremden Elementen nicht zu verkennen, diese Gruppen verhalten sich also beliebigen anderen Elementen gegenüber wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche ja ebenfalls mit einem fremden Körper entweder sämtlich in Wechselwirkung treten oder sämtlich nicht reagieren.

Die Glieder derjenigen Gruppen aber, in welchen ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften sich vollzieht, wie in den Gruppen *As*, *Sb* und *Bi* oder in den Gruppen *Ge*, *Sn* und *Pb*, stehen betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande einer homologen Reihe. Man ersieht aus der Tabelle, daß *Sn* und *Pb* nur in sieben binären Kombinationen sich einander gleich verhalten, und daß sie sich in sieben anderen Kombinationen darin voneinander unterscheiden, daß, wenn das *Sn* Verbindungen eingeht, das *Pb* es nicht tut. Nur in einem Falle, beim *Tl*, könnte das Umgekehrte stattfinden, doch ist die Existenz der Verbindung $PbTl_2$ nicht erwiesen, bei dieser Zusammensetzung hat die Kurve des Beginnes der Kristallisation einer Reihe von *Pb Tl*-Mischkristallen ein Maximum.

Noch mehr ist das Verhalten von *Sb* und *Bi* zu anderen Metallen verschieden. Die Natriumverbindungen mit eingerechnet, ist bei 15 binären Kombinationen das Verhalten beider Elemente nur in fünf Fällen einander ähnlich, gewöhnlich geht das *Bi*, wenn auch das *Sb* Verbindungen bildet, keine Verbindungen ein.

Die Elemente *Sb* und *Bi*, sowie *Sn* und *Pb*, stehen also einander viel weiter, als die Elemente der *Cu*- oder *Zn*-Gruppe.

Nach Runge und Kayser[1]) sind die Spektren des *Zn*, *Cd* und *Hg* einander ganz analog gebaut, dasselbe gilt auch von den Spektren der *Cu*-Gruppe. Die Spektren dieser

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, **2**, Kapitel 8.

Elemente haben Linienserien. In den Spektren des *Sb* und *Bi*, des *Sn* und *Pb* finden sich aber solche Linien nicht.

Sieht man von den linienreichen Spektren des *Ni*, *Pd* und *Pt*, deren Durchrechnung so große Schwierigkeiten macht, ab, so gilt, daß diejenigen natürlichen Gruppen, bei denen Linienserien gefunden sind, sich in chemischer Beziehung wie die Glieder einer homologen Reihe verhalten, während die Elemente derjenigen natürlichen Gruppen, in deren Spektren solche Serien nicht vorkommen, auch betreffs ihrer Reaktionsfähigkeit nicht in diesem engen Verbande miteinander stehen.

Betreffs der Valenz der Metalle in den Metallverbindungen wird Ihnen auffallen, daß von etwa 120 Verbindungen der Tabelle nur etwa ein Drittel der Formeln mit der Salzvalenz der Metalle in Übereinstimmung gebracht werden könnten, und zwar tritt das um so häufiger ein, je näher das eine Metall den Metalloiden steht. In den Metallverbindungen tritt die Individualität der Elemente mehr hervor, als in den Salzen, entsprechend dem Umstande, daß in den Metallverbindungen die Eigenschaften der Metalle nicht so stark modifiziert sind, wie in den Salzen.

Bei der Bedeutung, welche den Mischkristallreihen zukommt, ist es erwünscht, Regeln zu besitzen, auf deren Grundlage man sich beim Suchen nach Mischkristallreihen orientieren kann.

Es hat sich ergeben, daß Mischkristallreihen, auch lückenlose, hauptsächlich bei den Kombinationen der Metalle, die in der Mitte der Staigmüllerschen[1]) Anordnung des periodischen Systems, welche in der Tabelle 2 wiedergegeben ist (unter dem Zeichen jedes Elementes findet man den Schmelzpunkt desselben), sich befinden, vorkommen, und ferner ergab sich die Regel, daß das schwerer schmelzende Metall fast immer erhebliche Mengen des leichter schmelzenden Metalls in sich unter Bildung einer Mischkristallreihe aufzunehmen vermag.

Meine Herren, was ich ihnen vorzulegen die Ehre hatte, ist leider nur ein Stückwerk, nur von etwa 22 Metallen kennen wir ihr gegenseitiges Verhalten, während wir von etwa 60 dasselbe kennen sollten, 200 binäre Kombinationen sind untersucht, aber 1800 sind noch zu untersuchen. Leider wird aber die weitere Arbeit auf dem Gebiet der allgemeinen Metallographie durch die Seltenheit der Mehrzahl der Metalle behindert und gehemmt.

1) Ztschr. phys. Chem. **39**, 245, 1902.

(Eingegangen 9. Juli 1909.)

Bericht über die weiteren Vorträge auf der 16. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft zu Aachen.

Von Privatdozent Dr. E. H. Riesenfeld in Freiburg i. B.

P. Oberhoffer (Aachen), Metallographische Untersuchungen im luftleeren Raume bei höheren Temperaturen.

Um die Umwandlungsvorgänge in leicht oxydierbaren Legierungen, speziell Eisenkohlenstofflegierungen der direkten Beobachtung während der betreffenden Umwandlung zugänglich zu machen, hat der Verfasser einen Apparat konstruiert, welcher aus einem zylindrischen, nach unten abgeflachten Glasgefäße besteht, das luftdicht verschlossen ist und die zu beobachtende Probe (Metallschliff), Temperaturmeß- und Heizvorrichtung enthält. Dieser Apparat wird auf das mikroskopische Stativ nach Le Chatelier aufgesetzt, und die Beobachtung der Vorgänge auf der Oberfläche der Legierung erfolgt durch die untere Glasfläche des erwähnten Beobachtungsapparates.

Als Beispiel ist die Bildung der Temperkohle gewählt worden, welche bekanntlich aus der Zersetzung des Eisenkarbides im festen Zustande vor sich geht. Die Vorgänge ließen sich, wie der Verfasser an Lichtbildern zeigte, während der Zersetzung sehr deutlich wahrnehmen.

M. Le Blanc (Leipzig), Laboratoriumsofen mit elektrisch geheiztem Nickeldraht.

Redner tritt für den Ersatz des Platindrahtes durch Nickeldraht bei Laboratoriumsöfen, die für Temperaturen unterhalb 1000° benutzt werden, ein.

W. Nernst (Berlin), Die Affinität zwischen dem Wasserstoff und den Halogenen.

Die Anwendung des vom Redner[1]) entwickelten Wärmetheorems auf die Dissoziationsgleichgewichte der drei Halogenwasserstoffe zeigt eine vollständige thermodynamische Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen festgestellten Dissoziationswerten. So stimmt der von E. Müller[2]) für die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette gefundene Wert überein mit den Thomsenschen Werten der Wärmetönung der Salzsäurebildung und den Gahlschen Messungen[3]) der *HCl*-Dampfdrucke von Salzsäurelösungen. In ähnlicher Weise werden bei Jodwasserstoff die Bestimmungen der elektromotorischen Kraft, des chemischen Gleichgewichts[4]) und der Wärmetönung der Reaktion in thermodynamischer

1) Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 158, 1902.
3) Ebenda **33**, 178, 1900.
4) Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 295, 1899.

Übereinstimmung gefunden. Und das gleiche läßt sich endlich auch von Bromwasserstoff zeigen, obwohl hier vorläufig nur wenige experimentelle Bestimmungen vorliegen.

E. Cohen (Utrecht), Bestimmung von Löslichkeiten und elektromotorischen Kräften bei Drucken bis 1000 Atmosphären.

Redner beschreibt eine Versuchsanordnung, welche gestattet, chemische und elektrochemische Messungen bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären auszuführen. Insbesondere hat sich dieser Apparat bei der Bestimmung der Änderung der Löslichkeit von Salzen in wäßrigen Lösungen bei steigendem Druck und der Veränderung der elektromotorischen Kraft mit dem Druck gut bewährt.

A. Coehn (Göttingen), Über optische Wahrnehmbarkeit und elektrische Wanderung gelöster Moleküle.

Vom molekulartheoretischen Standpunkt ist jede Lösung ein heterogenes Gebilde: Moleküle des gelösten Stoffes sind getrennt durch nur vom Lösungsmittel erfüllte Zwischenräume. Es wurden auf zwei verschiedenen Wegen Versuche angestellt, um diese Diskontinuitäten wahrnehmbar zu machen. Schon früher hatte Lobry de Bruyn in Rohrzuckerlösungen den Tyndallschen Lichtkegel erkennen können. Da aber dabei der Verdacht, daß Staubteile mitwirkten, nicht mit Sicherheit abzuweisen war, so wurde der Versuch mit Hilfe des Ultramikroskops wiederholt, wobei sich Staubteile leicht als solche erkennen lassen. Während reines Wasser, welches nach Spring von Kolloiden befreit war, sich optisch leer zeigte, konnte in ebenso behandelter, 0,5 normaler Rohrzuckerlösung der Lichtkegel mit voller Deutlichkeit wahrgenommen werden. Als eine zweite Methode, die Diskontinuitäten innerhalb einer Rohrzuckerlösung nachzuweisen, wurde die elektrische Kataphorese verwendet. Der Verfasser hatte früher die Deutung, welche Quincke und Helmholtz für die elektrische Wanderung von suspendierten Teilen gegeben hatten, auf Kolloide übertragen. Es wird die Frage aufgeworfen, ob die dabei angenommene elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche der sich berührenden heterogenen Stoffe (Suspension und Lösungsmittel) auch an der Grenzfläche von Molekül und Lösungsmittel anzunehmen ist. In diesem Falle müßten gelöste neutrale Moleküle gerade wie suspendierte Teilchen im Stromgefälle wandern. Es wurden Rohrzuckerlösungen von 20 Proz. bis herab zu 2 Proz. in 0,001 Salzsäure untersucht, indem in den gebogenen Teil eines U-Rohres diese Lösung und in die geraden Schenkel die von Rohrzucker freie Salzsäure gebracht wurde. Die Versuche ergaben eine beträchtliche Wanderung des Rohrzuckers zur Kathode. Da nun durch besondere Versuche erwiesen wurde, daß eine Anlagerung des Rohrzuckers an die Ionen der Salzsäure nicht stattfindet, bleibt für die Deutung der Erscheinung nur die mit den optischen Befund übereinstimmende Annahme, daß in Rohrzuckerlösungen Diskontinuitäten vorhanden sind, die von den gelösten Molekülen herrühren.

E. H. Riesenfeld (Freiburg i/Br.), Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit.

Redner weist darauf hin, daß die Überführungszahl in verdünnten Lösungen nicht, wie man bisher angenommen hat, von der Konzentration unabhängig ist, sondern sich bei allen Elektrolyten, bei denen hinreichend genaue Beobachtungen vorliegen, stetig mit der Konzentration ändert. Und zwar zeigt sich bei allen Elektrolyten, deren Überführungszahl größer als 0,5 ist, eine Zunahme, bei allen, deren Überführungszahl kleiner als 0,5 ist, eine Abnahme der Überführungszahl mit der Konzentration. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Ionen in wäßriger Lösung hydratisiert sind. Und zwar kann, wie eine einfache Berechnung zeigt, aus der Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration direkt die Größe der Ionenhydratation ermittelt werden. Jedoch erhält man auf diese Weise zunächst nur die Differenz der Hydratation des An- und Kations.

Einen zweiten Weg zur Ermittlung der Ionenhydratation liefert die Anwendung des Stokesschen Satzes[1]), wobei die Ionen als Kugeln aufgefaßt werden, die sich in einer Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit fortbewegen. So erhält man einen Wert für das Verhältnis der Hydratation von An- und Kation. Durch Kombination der beiden Resultate kann man die Hydratation eines Einzelions berechnen. Und nachdem man auf diese Weise die Hydratation irgend eines beliebigen Ions absolut bestimmt hat, kann man sowohl aus der Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration als auch aus der Ionenbeweglichkeit die Hydratation aller andern Ionen berechnen. Wie die folgenden Beispiele zeigen, stimmen die so aus zwei verschiedenen Messungsarten abgeleiteten Werte der Ionenhydratation hinreichend miteinander überein.

Die Werte zeigen, daß die Hydratation der meisten Ionen in wäßriger Lösung größer ist, als man bisher vermutet hatte. Auf Grund dieses Befundes muß man annehmen, daß die Ionen von einer großen Anzahl von Wassermole-

1) Camb. Phil. Trans. **9**, 58, 1850.

Mole H_2O pro 1 Mol Ion:

$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	Ag	$Na^{\cdot}$
Berechnet aus der Ionenbeweglichkeit:			
0,2	22	37	71
Berechnet aus der Änderung der Überführungszahl:			
−0,4 (*HCl*) −1 (*HNP_3*)	21 (*KCl*) 21 (*KBr*) 21 (*KJ*) 22 (*KNO_3*)	36 (*$AgNO_3$*)	59 (*NaCl*)

$Li^{\cdot}$	OH'	Br'	J'
Berechnet aus der Ionenbeweglichkeit:			
158	11	20	20
Berechnet aus der Änderung der Überführungszahl:			
150 (*LiOH*)	12 (*LiOH*)	21 (*KBr*)	21 (*KJ*)

Cl'	NO_3
Berechnet aus der Ionenbeweglichkeit:	
21	25
Berechnet aus der Änderung der Überführungszahl:	
23 (*HCl*) 23 (*KCl*)	23 (*HNO_3*) 25 (*KNO_3*) 26 (*$AgNO_3$*)

külen umgeben sind und unter dem Einfluß der elektrischen Kräfte mit diesen zusammen durch die Lösung wandern. Die Ionen in wäßriger Lösung gleichen also in Zusammensetzung und Größe gewissen, bisher nur in Gasen beobachteten Ionenarten.

Loth. Wöhler (Karlsruhe), Über eine neue Oxydationsstufe des Platins und ihr Oxyd.

Der Vortragende hatte früher festgestellt, daß sich bei der Dissoziation von Platinoxyd PtO_2, weder freies Pt_2O_3 noch PtO bildet, diese also höheren Sauerstoffdruck haben und nicht beständig sind, vielmehr nur in fester Lösung mit PtO_2 Beständigkeit erlangen. Diese feste Lösung entsteht auch bei der Oxydation von metallischem Platin in Luft oder Sauerstoff. Die Herstellung eines solchen Oxyds höheren Drucks und damit schnellerer Oxydationswirkung gelang durch Anwendung anodischen Sauerstoffdrucks, Erhöhung der Beständigkeit des gesuchten Oxyds azider Natur durch Alkali und sehr starke Kühlung der Reaktionsflüssigkeit — einer Lösung von reinem Platinoxydhydrat in Alkali. So wurde Platintrioxyd PtO_3 als anodischer Überzug, welcher in goldglänzenden amorphen Blättchen abrollte, erhalten. Ein konstanter Gehalt an Alkali ließ sich durch Säure entfernen.

Das Oxyd zersetzt sich beim Stehen in der Flüssigkeit zu Anfang rapide unter Sauerstoffentwicklung zu Dioxyd, allmählich, infolge fester Lösung wahrscheinlich, nur noch sehr langsam. Seine größere Oxydationswirkung, im Vergleich zu den bekannten Oxyden, zeigt sich durch die Chlorentwicklung aus Salzsäure und Abscheidung von Jod aus Jodkalium. Aus Farbe und Eigenschaften erhellt, daß es identisch ist mit den von Ruer und von Marie beobachteten anodischen schwachen Platinüberzügen, welche nach R. die Passivität des Platins bedingen; vielleicht auch ist dieses neue Oxyd in fester Lösung der Platinoberfläche die Ursache der Divergenz von Berechnung und Bestimmung des Potentiales der Sauerstoffelektrode in der Knallgaskette. Nicht in Betracht kommt es indessen für die Deutung der Hydroperoxydkatalyse, da es als anodisches Produkt ein gewöhnliches höheres Oxyd, nicht ein wirkliches Peroxyd ist, wie es nach des Vortragenden Anschauung die Katalyse bedingt. Das PtO_3 wirkt in der Tat auf Wasserstoffsuperoxyd nicht zersetzend ein.

Das Platinsesquioxydhydrat Pt_2O_3 konnte der Vortragende aus $PtCl_3$ als beständige Verbindung gewinnen, so daß durch Hydratation das unbeständige Pt_2O_3 beständig wird. $PtCl_3$ ließ sich als neue Substanz aus $PtCl_2$ durch Chlorierung, aus $PtCl_4$ durch Dissoziation gewinnen. Wie durch Hydratation das Sesquioxyd beständig wird, so macht Komplexbildung das beständige Sesquichlorid unbeständig, es zerfällt alsdann in die Seitenstufen. Durch sofortige Ausfällung des völlig unlöslichen Salzes der Sesquioxydstufe Cs_2PtCl_5 läßt sich indessen der Komplex erhalten, dessen Salz durch seine unerwartete grüne Farbe sich auszeichnet und mit Wasser in das gelbe unlösliche Cs_2PtCl_6 und das rote lösliche Cs_2PtCl_4 zerfällt. Trocken und im Dunkeln ist das Salz beständig, im hellen Sonnenlichte zerfällt es schon nach Sekunden, sichtbar durch Farbveränderung.

Richard Amberg (Bodio), Über eine neue Form des Siliziumkarbides, Silundum, ihre Darstellung und Verwendung.

Man kann häufig beobachten, daß kohlehaltige Materialien sich in Karbid verwandeln, ohne ihre Form zu verlieren. Diese Erscheinung hat Bölling benutzt, um Siliziumkarbid in vorher hergestellter äußerer Form zu erzeugen und demselben dadurch Verwendungsmöglichkeiten zu schaffen, die dem Karborundum bis jetzt verschlossen waren. Denn die großen Hoffnungen, die man neben seiner ausgedehnten Verwendung als Schleif- und Reduktionsmittel in die Verwertung der chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit verbunden mit elektrischer Leitfähigkeit des Karborundums setzte, hatten sich nur zum

Teil verwirklicht, weil es nicht gelungen war, dem Material eine ausreichende mechanische Festigkeit unter Wahrung einer chemisch homogenen Zusammensetzung zu verleihen. Das Silundum, das nun nach dem Verfahren von Bölling hergestellt wird, bedeutet einen beträchtlichen Fortschritt insofern, als es eine Silizium-Kohlenstoff-Verbindung, bezw. Lösung von weit größerer Kohäsion als die bis jetzt erhaltenen ähnlichen Körper darstellt.

Da der Wert der Rohstoffe im Verhältnis zum Energieaufwand bei der Herstellung sehr gering ist, so kommen als Erzeugungsstätten einstweilen nur unwirtliche Gegenden mit billigen Wasserkräften in Betracht. Hier werden die Kohlenstücke, denen man durch Pressen oder anderweitige Bearbeitung die gewünschte Form gegeben hat, in elektrischen Widerstandsöfen einfachster Art erhitzt und der Einwirkung des aus Karborund und Sand oder Kohle und Sand entwickelten Siliziums ausgesetzt.

Man erhält so, je nach Temperatur und Dauer der Einwirkung, ein grau bis metallisch aussehendes Siliziumkarbid mit einem Mehr- oder Mindergehalt an *Si* als der Formel entspricht, auch kann man bei beliebiger Eindringungstiefe den Prozeß unterbrechen und so nur einen Überzug von Silundum auf den betreffenden Gegenständen erzeugen (Demonstration).

Silundum leitet den elektrischen Strom, sein Widerstand ist bei Zimmertemperatur etwa 6 mal so groß wie derjenige von Kohle, der ebenfalls negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist aber sehr klein, bei 1000° besitzt Silundum je nach seiner Beschaffenheit etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Widerstandes von Zimmertemperatur. Es verträgt lange Zeit hindurch Temperaturen von 1600°, ohne zu kristallisieren, vorübergehend auch starke Überlastungen bis 1700°, und in den meisten Fällen ist es nicht das Material selbst, sondern die Zuleitung, die dann zu versagen beginnt. Erst bei Dauerbelastung mit diesen extremen Temperaturen kristallisiert auch Silundum und wird dann als Stromleiter unbrauchbar. Es läßt sich auf Weißglut erhitzen und dann unmittelbar darauf in Wasser abschrecken, ohne zu zerspringen oder rissig zu werden (Demonstration). Bei noch frischem Material beobachtet man häufig bald nach der Herstellung ein Knacken ähnlich dem Springen von Glas, offenbar ein Ausgleich von Spannungen, jedoch sind noch nie daraufhin Risse oder Sprünge entdeckt worden und die Erscheinung ist zurzeit noch unaufgeklärt. Die chemischen Eigenschaften des Silundums sind die vom Karborundum her bekannten, so daß sich ein Eingehen darauf erübrigt.

Interessant ist eine weitere Idee des Erfinders, nämlich Koks nach einem entsprechenden Verfahren zu silizieren, was schon bei der von der Regenerativgasfeuerung erzielten Temperatur möglich ist, und dadurch den Stahlwerken ein Mittel in die Hand zu geben, sich ohne elektrische Energie ein Desoxydationsmittel mit mindestens 60 Proz. *Si* im eigenen Betriebe zu erzeugen.

Die Firma „Prometheus", Frankfurt a. M., die das alleinige Vertriebsrecht der Silundumprodukte besitzt, verwendet dieselben in erster Linie für den Bau von Heizapparaten für industrielle, häusliche und Laboratoriumszwecke. Die große Mannigfaltigkeit der möglichen Formen erklärt sich einmal daraus, daß die zu silizierende Kohle sich leicht bearbeiten läßt, zum andern aber auch daraus, daß es gelungen ist, ein Lötmittel für Silundum zu finden, mit welchem sich Rund- und Flachstäbe usw. zu beliebigen Heizelementen und Körpern zusammensetzen lassen. Als Elektrode für Metallelektrolyse ist Silundum in mehreren Fällen mit Erfolg benutzt worden. Versuche über seine Verwendung als Anode in der Chloralkalielektrolyse sind noch nicht abgeschlossen. Für andere elektrische Erhitzungsvorrichtungen, auch für Gasfeuerungen, bilden Muffeln, Platten, Rohre usw. einen wertvollen Bestandteil. Von der Luft werden sie auch bei den höchsten Temperaturen nur so weit angegriffen, daß sich eine dünne Haut von SiO_2 bildet, welche die eingeschlossenen Teile schützt.

Bei der Herstellung des Silundums kann nun flüssiges oder dampfförmiges Silizium in unmittelbarer Nähe des Kohlekörpers entstehen, denselben durchdringeu und sich bei geeigneter Temperatur mit demselben chemisch verbinden. Da Karborundum selbst eine viel geringere Durchlässigkeit für Silizium besitzt, so ist beim Betriebe die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, nicht eher Karborundum entstehen zu lassen, als bis das Silizium genügend weit in den Kohlekörper eingedrungen ist. Durch Regelung der Temperatur hat man es gleichfalls in der Hand, ein Karbid mit überschüssigem Kohlenstoff oder eine Lösung von Silizium in Siliziumkarbid zu erzeugen, wie solche von Albro[1]) beschrieben sind.

W. J. Müller (Mülhausen i. E.), Über Passivität der Metalle.

Versuche über das anodische Verhalten von Thalliumelektroden ergaben, daß diese in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen ähnliche Erscheinungen zeigen. Bei niedrigen Stromdichten geht das Metall einwertig in Lösung, bei höheren höherwertig — wahrscheinlich zweiwertig —, durch Hydrolyse bildet sich

1) Electrochemical Met. Ind. 3, 459—463, 1905.

dann Oxyd und es tritt dann Unlöslichwerden der Elektrode ein, die beiden letzteren Vorgänge zeigen die für Passivität typischen hysteretischen Stromspannungskurven. Dabei existiert für die einwertig in Lösung gehende, also aktive Elektrode ein Gebiet, wo die Stromstärke unabhängig von der angelegten Spannung konstant bleibt, dies ist auf eine Bedeckung der Elektrode mit Salz zurückzuführen. Erst dadurch wird die nach der Elektronenauffassung notwendige, passivierende Stromstärke hervorgebracht, so daß hier der merkwürdige Fall eintritt, daß bei gleichbleibender angelegter Spannung die passive Elektrode mit größerer Stromstärke in Lösung geht als die aktive, weil eben an der blanken passiven Elektrode der Übergangswiderstand der Salzhaut nicht mehr vorhanden ist. Auch Eisen zeigt in schwefelsaurer Lösung nach Versuchen des Verfassers, sowie von Fredenhagen und Alvarez ähnliche Erscheinungen. Alle diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten durch die Elektronentheorie der Passivität darstellen und bilden neue Argumente gegen die Oxydschicht- und Sauerstoffschichttheorie der Passivität.

Max Trautz (Freiburg i. Br.), Beitrag zur chemischen Kinetik.

Die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme und der Geschwindigkeitsisotherme liegt vor im Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 (A_1)^{\nu_1} \cdot (A_2)^{\nu_2} \cdots - k_2 (A_1')^{\nu_1'} (A_2')^{\nu_2'} \cdots .$$

Dagegen kennt man erst die Isochoren-Gleichung des Gleichgewichts (van't Hoff), nicht aber die der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese soll bestimmt werden, d. h. die Geschwindigkeitskonstante k soll als Temperaturfunktion bestimmt werden. Ausgangspunkt ist van't Hoffs Isochoren-Gleichung für Gase

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} .$$

Die Größen k_1 und k_2 kann man entweder als „Koeffizienten" auffassen und das kinetische Massenwirkungsgesetz als rein empirische Formel, was hier nicht geschieht. Oder aber, man faßt die physikalische Bedeutung von k_2 und k_1 entsprechend der kinetischen Vorstellung. Dann hängt k_1 nur von den Stoffen der Reaktion, k_2 nur von denen der Gegenreaktion ab. Läßt sich dann Q zerlegen in Summanden, deren eine Gruppe nur von den Stoffen der Reaktion, deren andere nur von den Stoffen der Gegenreaktion abhängt und von denen keiner von beiden Teilreaktionen zugleich oder von keiner der beiden Teilreaktionen abhängt, dann lassen sich die beiden Gruppen eindeutig dem k_2 und k_1 zuordnen. Dann zerfällt also die Gleichgewichtsisochorengleichung in zwei Geschwindigkeitsisochorengleichungen.

Diese Zerlegung ist möglich und sei zuerst die Temperatur so gewählt, daß für die gesättigten Dämpfe aller beteiligten Stoffe ausreichend die Gasgesetze gelten. Dann ergibt sich für Gase aus dem ersten Hauptsatz

$$Q = Q' + \Sigma \nu (\lambda - RT),$$

worin $\lambda - RT$ die um die äußere Arbeit korrigierte Verdampfungswärme, Q' die Wärmetönung zwischen den betreffenden kondensierten Formen und $\Sigma \nu$ in der bekannten symbolischen Bedeutung zu nehmen. Ferner

$$Q' = Q_0' + \Sigma \nu \int c_f dT,$$

worin c_f die Molarwärmen der kondensierten Formen, Q_0' die Wärmetönung zwischen diesen Stofformen bei $T = 0$. Endlich, wie durch einen Kreisprozeß leicht einzusehen,

$$Q_0' = -\Sigma \nu q_0',$$

wo q_0' die Bildungswärme der kondensierten Stoffe aus ihren kondensierten Atomen bei absolut 0. Setzt man diese Ausdrücke in die Isochorengleichung ein und nimmt den Clausius-Clapeyronschen Satz

$$\lambda - RT = \frac{d \ln C}{dT} RT^2$$

hinzu, so ist bei Integration

$$k_1 = \varkappa \cdot \frac{e^{-\frac{\Sigma \nu_1 q_0'}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Sigma \nu'}{R} \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f dT \right)}}{C_{a_1}^{\nu_1} \cdot C_{a_2}^{\nu_2} \cdots} .$$

Die Integrationskonstante $\varkappa$ muß wegen des Nernstschen Theorems $\Sigma_{\nu_1} = \mathcal{F}$ für inverse Reaktionen identisch sein, also für das Gleichgewicht herausfallen, was nicht wohl möglich wäre, wenn wir zur Ableitung unserer Gleichung nicht mit Thermodynamik und Massenwirkungsgesetz allein auskämen. Nach einer Vermutung von van't Hoff wäre sie für alle Reaktionen identisch. Damit wären Reaktionsgeschwindigkeiten in absolutem Maß vorausberechenbar.

Der Temperaturkoeffizient wird

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{(C_{a_1}^{\nu_1} \cdot C_{a_2}^{\nu_2} \cdots)_T}{(C_{a_1}^{\nu_1} \cdot C_{a_2}^{\nu_2} \cdots)_{T+10}} \cdot \frac{e^{\frac{10 \Sigma \nu_1 q_0'}{RT(T+10)}}}{e^{-\left[\frac{\Sigma \mu}{R} \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f dT \right) \right]_T^{T+10}}} .$$

hier fällt also $\varkappa$ ebenfalls heraus. Diese Gleichung enthält alle bisherigen Erfahrungen über den Temperaturkoeffizienten. Er sinkt im allgemeinen mit der Reaktionsordnung wegen des ersten Faktors, mit der Temperatur wegen des ersten und zweiten Faktors, kann wegen des dritten auch steigen, falls die Molarwärme mit steigender Temperatur abnimmt.

Hier liegt, da die Gleichungen für Reaktionen in Lösungen ganz ähnlich gebaut sind, nur außerdem noch Eigenschaften des Lösungsmittels enthalten, wohl die theoretische Ursache für Maxima des Temperaturkoeffizienten bei Esterverseifung, über die von Trautz und Volkmann berichtet wurde. Ferner zeigt die Gleichung, daß $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ im allgemeinen um so kleiner wird, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit und damit zugleich je kleiner $\Sigma \nu_i q_0'$, d. h. je „endothermer" die Ausgangsstoffe. Die R.G.T.-Regel wurzelt also nur darin, daß die Absolutwerte von k uns nur in einem zu engen Bereich zugänglich sind. Weiteres s. Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 496—511, 1909.

Bei Reaktionen in Lösungen tritt statt $\frac{1}{(C_{a_i})^{\nu_i}}$ jeweils $\frac{v(1, x)_1}{(1+xy)_1}$ ein, welche Größe das Volum gesättigter Lösung von 1 Mol a_1 im Lösungsmittel xy die Anzahl Mole Lösungsmittel, die sich in 1 Mol des Stoffes lösen, bedeutet. Auch die Molarwärme ist dann zu ersetzen durch Wärme desjenigen Volums gesättigter Lösung, worin 1 Mol des betreffenden Stoffs enthalten. Voraussetzung ist, daß die gegenseitige Löslichkeit von Stoff und Lösungsmittel nur gering, Verdünnungswärmen also sehr klein sind und daß für alle Komponenten der Verteilungssatz gilt. Die Geschwindigkeitskonstante in der Lösung ist gleich der im Gasraum, dividiert durch ein Produkt von Verteilungskoeffizienten. Bei Lösungen können Maxima oder Minima der Temperaturkoeffizienten auch von der Eigenart und der Löslichkeitskurven herrühren. Lösbarkeit schwächt die Reaktionsfähigkeit der gelösten Stoffe (vergl. Thieles Partialvalenzen). Bei Lösungen tritt keine neue Integrationskonstante auf.

Läßt man nun die Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze für alle Dämpfe fallen, wählt man also beliebige Temperaturen, so folgt, wenn der erste Hauptsatz in etwas anderer Reihenfolge angewandt wird:

$$k_1 = e^{\frac{\Sigma \mu}{TR}(\lambda_0 - q_0')} \cdot e^{-\frac{\Sigma \nu_i}{R} \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_v dT\right)} \cdot \varkappa'$$

wo jetzt λ_0 die Verdampfungswärme bei der absoluten Temperatur 0, c_v die Molarwärme der Gase bei konstantem Volum und $\varkappa'$ das Produkt von $\varkappa$ mit $e^{\Sigma \nu_i i}$, d. h. mit der Exponentialfunktion des Teils der Nernstschen Isochoren-Integrationskonstante, der sich auf die Teilreaktion k_1 bezieht. Die letzte Gleichung gilt, soweit das Massenwirkungsgesetz Geltung hat. Fürs Gleichgewicht fällt $\varkappa$, für den Temperaturkoeffizienten $\varkappa'$ weg. Zahlenmaterial wird demnächst publiziert.

Die Resultate sind also kurz folgende:

Nur gestützt auf Thermodynamik und kinetisches Massenwirkungsgesetz mit der Voraussetzung, daß diese beiden ausreichen, wurde der Temperaturkoeffizient $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ für Gasreaktionen streng entwickelt als eine nunmehr bekannte Funktion thermischer Stoffkonstanten, die sich teils direkt, teils indirekt bestimmen lassen. Für Lösungen mußte zum selben Erfolg noch die Gültigkeit des Verteilungssatzes als Bedingung auftreten. Für die Vorausberechnung von Gleichgewichten — sogar ohne jede direkte Kenntnis der Wärmetönung, denn diese ist nunmehr nach dem ersten Hauptsatz aus den q_0' berechenbar — kam noch das Nernstsche Wärmetheorem hinzu. Die maßgebenden thermischen Stoffeigenschaften sind: Bildungswärmen der kondensierten Stoffe aus den Atomen bei $T = 0$, Molarwärme der Gase oder der kondensierten Stoffe (bezw. bei Lösungen spezifischer Wärme der gesättigten Lösung von 1 Mol), Dampfdrücke oder Verdampfungswärme bei der absoluten Temperatur 0 (bezw. bei Lösungen Konzentration gesättigter Lösungen von 1 Mol). Der Temperaturkoeffizient erwies sich als Funktion der absoluten Größe von k, mit deren Zunahme er im allgemeinen sinkt. Die R.G.T.-Regel wurde auf die Enge des uns zugänglichen Bereichs von k-Werten zurückgeführt. Umkehrpunkte in der Kurve für $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ wurden vorausgesehen dort, wo Molarwärmen mit steigender Temperatur fallen oder Löslichkeiten geeignet verlaufen. Damit ist auch die Kinetik, wie bisher nur die Dynamik bis zu der Grenze geführt, von wo zunächst nur Zustandsgleichungen weiter führen, denn wir kennen nunmehr die Gleichung auch für die Isochore der Reaktionsgeschwindigkeit.

H. S. Hatfield (Jena), Praktische Ampère-Stunden-Normalien[1]).

Trotz der großen praktischen Wichtigkeit der Messung von Coulomb- oder Ampère-Stunden besitzen wir bis jetzt keine anerkannten praktischen Normalien, die in bezug auf Eichfähigkeit und Beständigkeit dem Manganinwiderstand und Normalelement gleichwertig sind. Die bisherigen Voltameter, z. B. Silber-Voltameter, haben viele Nachteile; ihre Anwendung ist beschränkt, denn es sind nicht Instrumente, die geprüft oder amtlich geeicht werden können. Mechanische Zähler sind zu ungenau und zu kompliziert und veränderlich für wissenschaftliche Zwecke. Verfasser meint, daß allseitig in Glas verschlossene Voltameter, deren Wirkung auf der elektrolytischen Übertragung

1) Mitteilung aus dem Glaswerk Schott & Gen., Jena.

einer Flüssigkeit oder eines Gases beruht, zu dem erwähnten Zweck sich sehr gut eignen. Die Ablesung solcher Voltameter geschieht durch unmittelbare Beobachtung des Volumens der ausgeschiedenen Substanzen. Die erreichbare Genauigkeit ist, wissenschaftlich gesprochen, nicht sehr hoch, sie beträgt unter gewöhnlichen Umständen etwa 0,1 bis 0,2 Proz., aber dagegen sind unsichtbare Störungen des Instrumentes kaum denkbar. Der Vortragende beschreibt das von ihm verbesserte Quecksilber-Voltameter (als Verbrauchsmesser unter dem Namen Stia-Zähler von der Firma Schott & Gen. in Jena in Deutschland eingeführt), ein Wasserstoff-Voltameter von Hookham und Holden — bisher nicht praktisch brauchbar gefunden — und ein neues von ihm erfundenes Brom-Voltameter, dessen Prinzip sich auf die elektrolytische Übertragung vieler anderer nichtleitender Körper, z. B. Cl_2, O_2, S, $\mathcal{J}$ anwenden läßt. Mit dem Quecksilber-Voltameter erreicht man eine Empfindlichkeit von etwa 0,01 A.-S. pro Millimeter Teilstrich, mit dem Brom-Voltameter etwa 0,00015 Amp.-Stunden pro Millimeter Teilstrich. Beide lassen sich für jede Stromstärke durch Anwendung von passenden Nebenschlüssen gebrauchen. Die chemische Unveränderlichkeit des Quecksilberzählers ist von Sir W. Ramsay mit befriedigenden Ergebnissen untersucht worden und nach längerer Untersuchung hat die Phys. Techn. Reichsanstalt eine zeitweilige Zulassung zur Beglaubigung erteilt.

R. Schenck (Aachen), Chemische Gleichgewichte bei metallurgischen Reaktionen.

Auf die Frage nach den gegenseitigen Beziehungen zwischen Metall, Oxyd und gasförmigem Sauerstoff vermag wenigstens, was die qualitative Seite anbetrifft, die Phasenregel Auskunft zu geben. Da es sich um ein System aus zwei Komponenten handelt, so ergibt sich für den Fall, daß Oxyd und Metall als nicht mischbare Phasen vorliegen, als Gleichgewichtsbedingung eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Druck. Die Oxyde spalten sich in ihre Elemente, solange der Partialdruck des Sauerstoffs in der über ihnen lagernden Atmosphäre kleiner ist als diese Tension, sie oxydieren sich, wenn er größer ist. Bei den edleren Metallen lassen sie sich meist messen, bei den unedlen ist dies nicht mehr möglich, weil die Sauerstofftensionen zu gering sind. Hier hilft das Nernstsche thermodynamische Theorem, nach dem sich die Dissoziationen aus den Verbrennungswärmen und den thermischen Konstanten der an der Umsetzung beteiligten Stoffe durch Rechnung finden lassen. Stahl und v. Jüptner haben hiernach die Werte für die wichtigsten Metalle berechnet.

Die erste Phase der Sulfidverhüttung, das Rösten, ist im wesentlichen auch ein Oxydationsprozeß. Es lassen sich Bedingungen angeben, unter denen entweder nur Sulfat, basisches Sulfat, Oxyd oder Metall neben dem Sulfid bestehen kann, ohne zu reagieren.

Auch bei dem für die Herstellung des Eisens in Betracht kommenden Systeme: Eisenoxyduloxyd, Eisen, Kohlenstoff und Gas finden wir umkehrbare Prozesse. Bei der Einwirkung der beiden Oxyde des Kohlenstoffs auf Eisen ist das Gleichgewicht charakterisiert durch ein bestimmtes Mischungsverhältnis dieser Gase. Größere Kohlenoxydkonzentration verursacht eine Reduktion, und eine Vermehrung der Kohlensäure bewirkt eine Oxydation des Metalles. Diese Tatsache hat große Bedeutung für den Hochofenprozeß. Es ist nicht möglich, die gesamte Menge des Kohlenoxydes in ihm für die Reduktion nutzbar zu machen. Die Kohlenoxydmenge in den Hochofengasen läßt sich eben nicht unter die Gleichgewichtsgrenze herabdrücken. Diese einfachen Beziehungen sind bei der Reduktion des Eisens nicht immer klar zu erkennen, weil noch andere Umsetzungen eintreten. Das Kohlenoxyd ist ein labiler Stoff, der bei Gegenwart von Katalysatoren, zu denen auch das metallische Eisen gehört, in Kohlenstoff und Kohlensäure nach der Gleichung $2CO = C + CO_2$ gespalten werden kann.

Schließlich kann das Eisen unter Einwirkung des Kohlenoxyds noch in Karbid übergeführt werden. Dieses setzt sich mit Eisenoxydul, Kohlenstoff und den Gasen ebenfalls ins Gleichgewicht.

Diese verschiedenen Systeme sind näher untersucht worden und dabei zeigte sich, daß zur direkten Zementierung des Metalles ein an Kohlenoxyd reiches Gasgemisch nötig ist, und daß es leichter ist, Oxydul in Karbid als das Metall in Zementit zu verwandeln. Weiter konnte bei Temperaturen, bei denen noch keine Mischkristallbildung von Eisen mit Zementit statthat, festgestellt werden, daß die Einwirkung der verschiedenen Faktoren so geleitet werden kann, daß entweder Zementit neben Kohlenstoff, reines Eisen, Eisen mit Kohlenstoff, reines Oxydul, Oxydul mit Kohlenstoff, reines Oxyduloxyd oder Oxyduloxyd mit Kohlenstoff als Endprodukt der Reaktion auftreten. Untersuchungen über diese Gleichgewichtsverhältnisse bei Gegenwart von Eisen-Zementit-Mischkristallen sind noch im Gange.

R. Schenck (Aachen), Über die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz bei festen metallischen Lösungen.

Redner sucht die starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Legie-

rungen aus den Anschauungen der kinetischen Elektronentheorie zu erklären. Sie könnte dann bedingt sein durch Verminderung von freien Elektronen, oder einen vergrößerten Reibungswiderstand, den die Mischung von gelösten Molekülen und Elektronen gegenüber reinen Elektronen besitzen würde; in ähnlicher Weise wie die Reibung der Kohlendioxydmoleküle durch die Reibung leicht beweglicher Wasserstoffmoleküle vergrößert wird.

Unter Zugrundelegung der van't Hoffschen Lösungstheorie kommt man zu folgender Betrachtung. In einer Legierung, die Mischkristalle ihrer Komponenten gelöst enthält, sind nicht nur die Leitungselektronen, sondern auch die gelösten Moleküle die Träger der kinetischen Energie.

Bei reinen Metallen, in denen die Träger der kinetischen Energie mit denen der Ladung identisch sind, folgt aus der Drudeschen Gleichung:

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \cdot T$$

die Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes, also ist $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bei gegebener Temperatur für alle Metalle eine konstante Größe. Dagegen kann bei festen Lösungen diese Beziehung nicht mehr gelten, da außer den Elektronen als Trägern der kinetischen Energie auch die gelösten Moleküle als solche in Betracht kommen. Der Wert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ wird deshalb mit zunehmender Konzentration größer.

In der für Legierungen modifizierten Drudeschen Gleichung:

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{i \cdot \alpha}{e}\right)^2 \cdot T$$

setzt Schenck

$$i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e},$$

in der N_μ die Zahl der im Liter gelösten Moleküle, N_e die Zahl der im Liter gelösten Elektronen bedeutet. Dividiert man beide Gleichungen durcheinander, so erhält man:

$$i = \frac{N_e + N_\mu}{N_e} = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{\text{Leg.}} : \left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{\text{Met.}}}$$

N_μ ist durch Analyse zu ermitteln, während $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für Metalle und $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für Legierungen durch unmittelbare Messung zu erhalten sind. Man hat somit eine Methode, die Zahl der Elektronen direkt ohne Einführung einer unbekannten Konstante zu finden. C. Hardebeck[1]), der mit der Ausführung dieser Versuche betraut war, fand einmal, daß der Wert $\frac{\lambda}{\varkappa}$ mit zunehmender Konzentration steigt, und kam sodann bei der Anwendung oben entwickelter Gleichung zu mit den Drudeschen genügend übereinstimmenden Werten.

E. Gumlich (Charlottenburg), Über die Messung hoher Induktionen und über einige physikalische Eigenschaften von Eisen-Silizium-Legierungen.

Die Physikal.-Techn. Reichsanstalt hat vor einigen Jahren Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Magnetisierbarkeit und der chemischen Zusammensetzung sowie der thermischen Behandlung von Eisenlegierungen begonnen. Im Verlauf der Versuche, welche namentlich einen bedeutenden Einfluß der im Eisen gelösten Gase und deren Beseitigung durch Glühen der Proben im Vakuum erkennen ließen, stellte es sich als erwünscht heraus, die magnetischen Untersuchungen bis zur Grenze der Sättigung auszudehnen, die bei weichen Materialien etwa bei einer Feldstärke $H = 2000$, bei kohlenstoffreicheren und namentlich gehärtetem Material aber wesentlich höher liegt.

Als Methode empfahl sich die Ewingsche „Isthmusmethode", welche darin besteht, daß die Kraftlinien eines starken Elektromagnets mittels zweier mit den Spitzen gegeneinander gerichteten Doppelkegel in einem dünnen und und kurzen Stäbchen (Isthmus) konzentriert werden, das die Spitzen der Kegel verbindet. Der Isthmus ist mit zwei Spulen von je einer Lage umgeben, von denen die eine dem Eisen direkt anliegt, während die andere durch einen kleinen Zwischenraum davon getrennt ist. Je nachdem man nun entweder nur die innere oder beide Spulen gegeneinander geschaltet mit einem ballistischen Galvanometer verbindet, erhält man beim Drehen des Doppelkegels um 180° Ausschläge, die der im Stäbchen herrschenden Induktion bezw. der dicht daneben vorhandenen Feldstärke proportional sind; letztere kann aber mit der Feldstärke im Stäbchen identifiziert werden.

Diese ursprüngliche Ewingsche Anordnung hatte hauptsächlich den Übelstand, daß für jede neue Messung ein vollständiger Doppelkegel mit Spule angefertigt werden mußte. Dies ließ sich dadurch vermeiden, daß man die beiden Kegelstümpfe und die beiden Spulen stets wieder verwendete, dagegen das Stäbchen (Isthmus) auswechselbar machte. Durch Ver-

1) C. Hardebeck, Dr. Ing., Dissertation, Aachen 1909. Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetze von Wiedemann und Trautz.

längerung des Stäbchens wurde zwar die höchste erreichbare Magnetisierung verringert, dafür aber konnten die Messungen infolge der Vergrößerung der Windungszahl der Meßspulen bei wesentlich niedrigeren Feldstärken begonnen werden, so daß ein direkter Anschluß an die Messungen mit dem Joch und damit eine erwünschte Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen gegeben war.

Es ist gelungen, die Methode auch auf die Untersuchungen von Dynamoblech auszudehnen, indem man mehrere schmale Blechstreifen mittels erwärmter Hausenblase unter mäßigem Druck aufeinander kittet und dann rund schleift.

Der Vortragende gab zunächst in Tabellenform eine Übersicht über die magnetischen Messungen an einer Anzahl sehr verschiedener Eisensorten, welche teils mehrfach im Vakuum geglüht, teils gehärtet worden waren. Besonderes Interesse erregte hierbei ein von Prof. Dr. Franz Fischer in Berlin hergestelltes Elektrolyteisen, das nach dem Glühen außerordentlich günstige magnetische Eigenschaften zeigte.

Die Untersuchung einer Reihe von Proben mit einem bis zu 8,3 Proz. steigendem Siliziumgehalt ergab, daß die Sättigungswerte bis zu etwa 5 Proz. direkt proportional dem *Si*-Gehalt abnehmen, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die günstige Beeinflussung der Magnetisierbarkeit des Eisens durch *Si*-Zusatz nur eine indirekte sein kann.

Der spezifische elektrische Widerstand nimmt ebenfalls bis 5 Proz. *Si* proportional dem *Si*-Gehalt zu, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes etwa nach Art einer hyperbolischen Kurve regelmäßig ab, nur die höchste Legierung von 8,3 Proz. *Si* fällt überall aus dieser Gesetzmäßigkeit heraus; der Grund dafür ist noch nicht sichergestellt.

Der Einfluß der in den Proben noch vorhandenen nicht unbeträchtlichen Verunreinigungen namentlich an *C* etc. wird später durch besondere Messungen ermittelt werden.

A. L. Bernoulli (Aachen), Die optischen Konstanten einiger fester metallischer Lösungen.

Redner berichtet über eine Bestimmung der optischen Konstanten (Brechungsexponent und Absorptionsindex) einiger fester metallischer Lösungen. Als Material dienten Proben eben derselben verdünnten festen Lösungen, deren thermisches und elektrisches Leitvermögen von Schenck und Hardebeck gemessen wurde. Aus den Messungen ergab sich zwar eine merkliche Änderung der optischen Konstanten der Legierungen im Vergleich mit denjenigen der reinen Lösungsmittel (Kupfer, Silber, Kadmium), dagegen waren die nach Drude aus den optischen Konstanten berechneten Elektronenzahlen p (Zahl der freien Elektronen dividiert durch die der nicht ionisierten Metallatome) innerhalb der Versuchsfehler identisch mit den von Drude aus seinen Messungen für das reine Lösungsmittel berechneten p-Werten. Die abnorme Steigerung des Ohmschen Widerstandes fester metallischer Lösungen relativ zum Widerstand des reinen Lösungsmittels darf somit keinesfalls durch eine entsprechende Verminderung des Gehalts der Lösung an freien Elektronen erklärt werden. Die optischen Konstanten wurden nach derselben Methode bestimmt, welche der Vortragende zur Bestimmung der Dispersion reiner Metalle aus Reflexionsmessungen mit polarisiertem Licht im ganzen sichtbaren Bereich des Spektrums ausgearbeitet hatte. Die Methode empfiehlt sich außer durch die damit erreichbare Genauigkeit noch durch die Einfachheit der dazu nötigen Apparate, die Ergebnisse der Messung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$\lambda = 578\ \mu\mu$ — *Hg* — Gelb

Legierung	Haupteinfallswinkel φ	Hauptazimut ψ	Brechungsindex n	Absorptionsindex k	Elektronenzahl p
Ag (Drude)	75°42′	43°35′	0,181	20,21	1,06
Ag (Feinsilber gegoss.)	75°36′	43°37′	0,182	20,69	1,15
Ag + 2,73 *Tl* . . .	76°30′	42°39′	0,332	12,16	1,31
Ag + 4,76 *Tl* . . .	77°15′	42°11′	0,423	10,14	1,46
Ag + 4 Proz. *Sn* . .	76°41′	37°36′	1,050	3,79	1,46
Cd (Drude)	79°22′	38°52′	1,130	4,43	2,50
Cd + 5,14 Proz. *Hg* .	78°45′	35°00′	1,686	2,75	1,60
Cd + 10 Proz. *Hg* . .	78°34′	40°20′	0,786	6,08	1,34
Cu (Drude)	71°35′	38°57′	0,640	4,09	0,47
Cu + 5 Proz. *Sn* . .	77°04′	40°44′	0,630	6,66	1,00
Cu + 3,11 Proz. *Zn* .	77°04′	41°36′	0,503	8,39	0,96
Cu + 5,0 Proz. *Zn* .	77°12′	42°01′	0,446	9,57	1,00
Cu + 3,94 Proz. *Ni* .	76°42′	38°47′	0,886	4,54	0,97
Cu + 17,3 Proz. *Ni* .	77°26′	34°31′	1,567	2,61	1,23

K. Bornemann (Aachen), Über den Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds auf die Eigenschaften des Platins.

Blankes Platin, das im frisch geglühten Zustande unter stürmischer Sauerstoffentwicklung Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, verliert unter dem Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd seine katalytischen Fähigkeiten so weitgehend, daß es nach einigem Verweilen in Wasserstoffsuperoxydlösungen keine sichtbare Sauerstoffentwicklung mehr verursacht. Das Platin hat einen völlig neuen katalytisch inaktiven Zustand angenommen, welcher nur durch Ausglühen völlig wieder beseitigt werden kann. Anodische Polarisation oder starke Oxydationsmittel be-

wirken teilweise Reaktivierung (schwache Sauerstoffentwicklung in Wasserstoffsuperoxydlösungen).

Dieses inaktivierte Platin zeigt auch elektrochemisch verändertes Verhalten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache gelang es, 1. das bisher nur sehr roh meßbare Reduktionspotential des Wasserstoffsuperoxyds mit einiger Annäherung festzulegen (und zwar zwischen eine obere und eine untere Grenze einzuschließen) zu $-0{,}665$ $+0{,}025$ Volt, gemessen gegen Wasserstoff in gleicher H-Ionen-Konzentration. 2. Wurde gefunden, daß mit Wasserstoffsuperoxyd vorbehandeltes Platin nicht mehr den gewöhnlich beobachteten anodischen Zersetzungspunkt bei etwa $-1{,}08$ Volt, sondern einen solchen bei $-1{,}23$ Volt zeigt. Dieser Wert ist identisch mit dem indirekt bestimmten reversiblen Sauerstoffpotential. Ob die direkte Messung dieses längst gesuchten Potentials hiermit realisiert, oder ob der beobachtete Knickpunkt auf einen sekundären anodischen Vorgang zurückzuführen ist, ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Der durch Wasserstoffsuperoxyd auf Platin erzeugte Zustand besteht wahrscheinlich im Bedecken des Metalles mit einem sogenannten antozoniden Körper, welcher durch denselben O_2-Komplex wie der des Wasserstoffsuperoxyds charakterisiert ist. Auf fein verteiltes Platin wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Dieser Unterschied von blankem Platin ist jedoch rein quantitativ erklärbar. Unter geeigneten Umständen kann man daher auch die Bildung dieses antozoniden Körpers auf fein verteiltem Platin annehmen. Es konnte plausibel gemacht werden, daß in Anwesenheit gewisser Platingifte derartig geeignete Umstände vorliegen. Somit ergibt sich eine neue Möglichkeit, um die Wirkungsweise der sogenannten Platingifte zu erklären.

R. Marc (Jena), Über die Kristallisation aus wäßrigen Lösungen.

Es wurde durch neuere Versuche die Erfahrung[1]) bestätigt, daß Kaliumsulfat aus seiner Lösung mit einer Geschwindigkeit ausfällt, die innerhalb der Genauigkeit des Experiments dem Quadrat der Übersättigung proportional ist. Eine Anzahl anderer Stoffe wurde untersucht und für dieselben das gleiche Geschwindigkeitsgesetz als geltend gefunden. Es sind dies Kalium- und Ammoniumalaun, Kaliumbichromat und Silberazetat. Es wurde zunächst eine Reihe verschiedener Versuche ausgeführt, um zu zeigen, daß der Vorgang der Kristallisation dem von Noyes und Nernst für die Auflösung gegebenen Diffusionsgesetz nicht gehorcht.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 381, 1907.

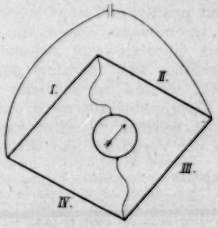
Es geht dies daraus hervor, daß der Vorgang der Auflösung bei gleicher Oberfläche und gleichem Abstand vom Gleichgewicht viel rascher verläuft als der Vorgang der Kristallisation (3—10 mal so rasch), und daß verschiedene Stoffe an gleichen Oberflächen bei gleichem Grade der Übersättigung mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten kristallisieren.

Gleich nach dem Einbringen der Keime in die übersättigte Lösung vollzieht sich ein Vorgang, der außerordentlich rasch verläuft, und in einer starken Entziehung von Salz aus der Lösung besteht. Die in der ersten halben Minute abgeschiedene Substanzmenge ist bisweilen 4—5 mal so groß als der Geschwindigkeit entsprechen würde. Nach einer halben Minute ist aber der Verlauf bereits vollständig normal geworden. Es wurde vermutet, daß diese primäre Stoffentziehung durch einen Adsorptionsvorgang bewirkt wird, und die adsorbierte Menge durch Rückwärtsextrapolieren berechnet. Sie erwies sich als der absoluten Konzentration angenähert proportional. Es wurde daher der Einfluß von stark adsorbierbaren Zusätzen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit untersucht und gefunden, daß Farbstoffe, die die Kristalle anfärben, auch die Geschwindigkeit sehr stark beeinflussen, ja den Vorgang der Kristallisation fast ganz zum Stillstand bringen können, während nicht anfärbende ihn nicht merklich beeinflussen. Die Farbstoffe wurden in sehr kleinen Mengen angewandt (ca. 0,05 Proz.) auch der Kristallhabitus der aus Lösungen mit anfärbendem Farbstoff gezogenen Kristalle ist außerordentlich stark verändert.

Es ist daher anzunehmen, daß sich an der Grenze zwischen Kristall und Lösung eine Schicht höherer Konzentration, eine adsorbierte Schicht, befindet.

M. Seddig (Frankfurt a. M.), Ein neues Bolometer.

Die bisherige typische Bolometerschaltung war die in nachstehender Figur schematisch wiedergegebene, wo entweder ein Zweig (z. B. I) oder zwei gegenüberliegende (z. B. I und III) an den Ort der zu messenden Temperatur ge-



bracht wird, während die anderen Zweige auf konstanten oder in bestimmter Weise variierenden Temperaturen gehalten werden.

Bei der hier zu beschreibenden neuartigen Kombination werden die einzelnen Zweige aus Materialien von positiven und negativen Temperaturkoeffizienten ihrer elektrischen Leitfähigkeit gebildet; und zwar werden die einander gegenüberliegenden Zweige I und III der Figur z. B. aus Material von positivem, die beiden anderen Zweige II und IV aus Material von negativem Temperaturkoeffizienten hergestellt.

Werden bei dieser Anordnung sämtliche Zweige einer Temperaturänderung unterworfen, z. B. einer Temperaturerhöhung, so nimmt in den Zweigen I und III der Widerstand ab, während er in II und IV zunimmt, was eine Änderung des Brückenstromes zur Folge hat. Geeignete Materialienpaare sind z. B. Eisen und Kohle.

Nach entsprechender Eichung kann ein solches Bolometer, dessen sämtliche Zweige der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden, als absolutes Temperaturmeßinstrument benutzt werden, ganz ähnlich wie ein Thermometer.

Das eine Zweigpaar kann, bei Beanspruchung niedrigerer Empfindlichkeit, aus Material vom Temperaturkoeffizienten Null bestehen.

Dadurch, daß es bei diesem Bolometer nicht nötig ist, einen oder mehrere Zweige auf konstanter Temperatur zu halten, wird ein sehr leichtes Arbeiten mit diesem Instrumente erzielt. Außerdem ist die Empfindlichkeit dieses Bolometers eine größere.

(Eingegangen 24. Juni 1909.)

BESPRECHUNGEN.

Chr. Ries, Die elektrischen Eigenschaften und die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik. gr. 8. 95 S. Berlin-Nikolassee, Administration der Fachzeitschrift „Der Mechaniker". 1908. M. 3.—

Das Buch gibt in seinem Hauptteil eine gute und wohlgeordnete Übersicht über das, was man bisher über die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des Selens zutage gefördert hat; namentlich berücksichtigt es ausführlich die neuen wichtigen Arbeiten von Marc[1]), Sperling[2]) und Ries[3]) selbst.

Wir kennen drei Formen des Selens: I. amorphes, II. rotkristallinisches, III. graukristallinisches Selen. Hiervon ist III die physikalisch so interessante lichtempfindliche Form. Ihre Entstehungsbedingungen sind von Marc in einer Reihe sorgfältiger Arbeiten untersucht worden. Dabei wurde auf mehreren Wegen das Vorhandensein von zwei Modifikationen der Form III nachgewiesen, IIIa, welche bei 130° ihren Umwandlungspunkt hat und eine sehr geringe Leitfähigkeit mit negativem Temperaturkoeffizienten besitzt, IIIb, welche bei 200° ihren Umwandlungspunkt und große Leitfähigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten hat. Bei irgendeiner Temperatur stellt die Form III ein Gleichgewicht zwischen IIIa und IIIb dar, welches sich allerdings nur sehr langsam einstellt, so daß bei schneller Abkühlung von hoher Temperatur aus meist unstabile Formen gebildet werden. Zusätze haben großen Einfluß auf die Vorgänge und wirken zum Teil als Katalysatoren für die Erreichung des Gleichgewichtes, letzteres besonders Silber. Diese unstabilen Formen machen es verständlich, warum Selenzellen meist so überaus unzuverlässige und unkonstante Apparate sind. Ries findet, daß außerdem vor allen Dingen die Anwesenheit von Feuchtigkeit einen außerordentlich großen Einfluß auf die Art und die Stabilität der gebildeten Modifikationen hat.

Entsprechend ist das Verhalten der Modifikation dem Licht gegenüber: Rasch gekühlte Präparate zeigen zunächst kleinen Widerstand und kleine Lichtempfindlichkeit. Indem sie allmählich in den Gleichgewichtszustand übergehen, wird die Leitfähigkeit kleiner, die Lichtempfindlichkeit größer.

Sperling hat namentlich die Dynamik der Lichtempfindlichkeit durch oszillographische Messungen eingehend erforscht. Er hat untersucht 1. die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Belichtungsintensität für bestimmte Wellenlängen; 2. die Abhängigkeit der mit 1. erhaltenen Kurven von der Wellenlänge. Hierdurch ergibt sich die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Wellenlänge, nachdem die verwendeten Intensitäten in absolutem Maße gemessen sind; 3. die Kinetik des Einstellungsvorganges der Zelle auf den Widerstandswert, den sie schließlich bei konstanter Belichtungsintensität annimmt; 4. die Abhängigkeit aller dieser Vorgänge von der Temperatur.

Obwohl von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus unternommen, laufen doch die Untersuchungen der drei Bearbeiter in einem einheitlichen theoretischen Bilde zusammen, so daß durch diese neueren Arbeiten in das dunkle Gebiet der Selenlichtempfindlichkeit Helle zu

1) Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens (76 S. Hamburg und Leipzig. 1907).
2) Vom Referenten angeregte Dissert. Göttingen 1908.
3) Vergl. diese Zeitschr. 1907 u. 1908.

kommen beginnt. Der Augenblick, über die bisherigen Forschungsergebnisse in einer Monographie Parade abzuhalten, war sicherlich gekommen. Man sieht so, wo noch Lücken sind, wo und wie man die Hebel einzusetzen hat, um das Geheimnis der so einzig dastehenden Eigenschaft des Selens vollständig und endgültig zu lüften. Jeder, der sich wissenschaftlich oder praktisch mit der Selenfrage beschäftigt, wird Herrn Ries für seine Zusammenstellung dankbar sein, zumal er ein vollständiges chronologisch geordnetes Literaturverzeichnis beigegeben hat. Im zweiten Teil wird schließlich eine Übersicht über die technischen Anwendungen der Selenzelle gegeben.

H. Th. Simon.

Siegfried Valentiner, Vektoranalysis. 163 S. kl. 8. Sammlung Göschen, No. 354. Mit 11 Figuren. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung. 1907. Gebunden M. 0,80

Die Vektorenrechnung ist heute ein so wichtiges Werkzeug der Technik und der Naturwissenschaften geworden, daß jeder Beitrag zur Verbreitung ihrer Kenntnis mit Freuden zu begrüßen ist. Was das Büchlein von Valentiner auszeichnet, ist vor allen Dingen der geringe Umfang. Gar mancher schreckt davor zurück, sich mit einer ihm neuen Hilfsdisziplin, und sei sie noch so wertvoll, vertraut zu machen, wenn er zu diesem Zwecke gezwungen ist, umfangreiche Spezialwerke durchzuarbeiten. Hier füllt nun ein Buch, wie das vorliegende, eine empfindliche Lücke in glücklichster Form aus. Mancher wird aber gerade aus dem Studium dieses kleinen Büchleins die Anregung schöpfen, sich eingehender mit dem Gegenstande zu beschäftigen und die größeren Fachwerke zu studieren. — Sehr erfreulich ist es auch, daß der Verfasser den Anwendungen auf physikalische Probleme einen breiten Raum gewährt hat.

Max Iklé.

G. Eichhorn, Vererbung, Gedächtnis und transzendentale Erinnerungen vom Standpunkte des Physikers. 8. IX u. 116 S. Stuttgart, J. Hoffmann. 1909. M. 2.50

Die vorliegende Schrift stützt sich auf die Hypothese, daß die Materie sich aus im Äther eingelagerten Elektronen aufbaut, ja daß die Elektronen selbst nur differenzierte Ätherzustände sind. Diese physikalische Anschauung verwendet der Verfasser zur Erklärung biologischer Erscheinungen, insbesondere der Vererbung und des Gedächtnisses, indem er behauptet, daß die eigentliche Ursache dieser Vorgänge nicht in der Körpersubstanz des lebenden Wesens selbst, sondern außerhalb derselben in einem Mechanismus im Äther zu suchen sei (siehe z. B. S. 16). Jedoch dürften diese hoch metaphysischen Erörterungen von oft mystischer Färbung (vgl. besonders den Abschnitt über „transzendentale Erinnerungen"!) nur den theoretischen Physiologen interessieren.

F. Jüttner.

M. v. Rohr, Die binokularen Instrumente. Nach Quellen bearbeitet. gr. 8. VIII u. 223 S. mit 90 Figuren und 1 Tabelle. Berlin, Julius Springer. 1907. M. 6.—

Nach Absicht des Verfassers soll das vorliegende Werk in erster Linie den historischen Zweck verfolgen, übersehene Prioritätsrechte der älteren Generation festzustellen und immerwährende Nacherfindungen zu vermeiden. Zweitens legt er aber größten Wert darauf, zu betonen, daß alle Instrumente für subjektiven Gebrauch ohne Ausnahme binokular eingerichtet werden können.

Das lehrreiche und temperamentvoll geschriebene Buch wird sicher dazu beitragen, „den binokularen Instrumenten ihre richtige Stellung im System der Optik zu erringen."

Cl. Schaefer.

M. Abraham u. A. Föppl, Theorie der Elektrizität. I. Bd.: Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität. Mit einem einleitenden Abschnitte über das Rechnen mit Vektorgrößen in der Physik. Dritte Auflage. gr. 8. XVIII u. 460 S. mit 11 Figuren. Leipzig, B. G. Teubner. 1907. Gebunden M. 12.—.

Die 2. Auflage, bzw. die erste von Abraham besorgte Auflage, dieses vortrefflichen Werkes habe ich vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift (6. Jahrgang, S. 527; 1905) ausführlich angezeigt, so daß ich hier nur auf das Erscheinen einer neuen Auflage hinzuweisen brauche. Daß eine solche nach relativ kurzer Zeit notwendig war, beweist am besten, daß das Buch zahlreiche Freunde gewonnen hat. — Der Inhalt ist unverändert geblieben; die Veränderungen sind pädagogischer bzw. technischer Natur und müssen durchaus als Verbesserungen anerkannt werden.

Cl. Schaefer.

P. Stephan, Die technische Mechanik. Elementares Lehrbuch für mittlere maschinentechnische Fachschulen u. Hilfsbuch f. Studierende höherer technischer Lehranstalten. II. Teil: Festigkeitslehre und Mechanik der flüssigen und gasförmiger Körper. gr. 8. VIII u. 332 S. mit 200 Figuren. Leipzig, B. G. Teubner. 1906. Gebunden M. 7.—

Der vorliegende zweite Teil des Stephan-

schen Lehrbuches umfaßt die Festigkeitslehre und die Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper. Es nimmt aber insofern speziell auf die Bedürfnisse der Maschinentechniker Rücksicht, als viele der maschinentechnischen Praxis entnommenen Beispiele für die komplizierte Beanspruchung von Maschinenteilen genau erörtert werden. —

Aufgefallen ist mir die unrichtige Angabe, daß das mechanische Wärmeäquivalent $^1/_{424}$ sei (im Vorwort steht richtig 424)! Daß der Verf. übrigens 424 kgm statt 427 kgm angibt, und auch veraltete Werte für die Gaskonstanten R benutzt, ist nicht zu billigen. — Im übrigen dürfte das klar und anspruchslos geschriebene Buch seinen Zweck erfüllen. Cl. Schaefer.

M. Planck. Das Prinzip der Erhaltung der Energie. (Wissenschaft und Hypothese. VI.) 2. Auflage. 8. XVI u. 278 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. Gebunden M. 6.—

Plancks bekanntes Buch „Das Prinzip der Erhaltung der Energie" liegt nunmehr in zweiter, im wesentlichen unveränderter Auflage vor. Ich darf mich deshalb für den Leser dieser Zeitschrift mit einem Hinweis darauf begnügen. Cl. Schaefer.

R. Baire, Leçons sur les théories générales de l'analyse. Tome I: Principes fondamentaux. — Variables réelles. Tome II: Variables complexes. — Applications géométriques. gr. 8. XX u. 579 S. Paris, Gauthier-Villars. 1908.

Das vorliegende Lehrbuch wendet sich, wie mir scheint, nur an den Mathematiker vom Fach, weniger jedenfalls an die Mathematik als Hilfswissenschaft betreibender Naturwissenschaftler. Ich darf mich daher wohl damit begnügen, eine Inhaltsangabe des Werkes zu geben.

Bd. I: Kap. I: Irrationale Zahlen, Grenzen, Stetigkeit.
Kap. II: Ableitungen und Integrale der Funktionen mit reellen Veränderlichen.
Kap. III: Anwendungen, Erweiterung des Begriffes „Integral".
Bd. II: Kap. IV: Analytische Funktionen.
Kap. V: Differentialgleichungen.
Kap. VI: Geometrische Anwendungen.
Kap. VII: Elliptische Funktionen.

Die Darstellung ist mit möglichster Strenge gegeben; da sie recht abstrakt ausgefallen ist, dürfte das Buch den Physiker und namentlich den Physik-Studierenden relativ wenig interessieren und ihm auch in mancher Hinsicht zu wenig bieten. Doch liegt mir daran, zu betonen, daß es mir vollkommen fern liegt, den Wert des Buches für den Fachmathematiker irgendwie zu bezweifeln; vielmehr halte ich mich dazu für durchaus inkompetent.

Cl. Schaefer.

D. Hilbert, Grundlagen der Geometrie. 3., durch Zusätze und Literaturhinweise von neuem vermehrte und mit 7 Anhängen versehene Auflage. (Wissenschaft und Hypothese, VII. Band.) 8. VI u. 279 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1909. Gebunden in Leinw. M. 6.—

Seit das vorliegende bahnbrechende Werk im Jahre 1899 zum ersten Male erschien, hat es den Ausgangspunkt für eine weitgehende Entwickelung der Lehre von dem System der geometrischen Axiome gebildet. Dies zeigt sich in der jetzigen 3. Auflage schon äußerlich dadurch an, daß der ursprüngliche Text nur S. 1 bis 120 umfaßt, während der ganze übrige Teil, S. 121 bis 279, von den später zugefügten Anhängen eingenommen wird. In einer Zeit, in der die Prinzipien der Physik so vielfach diskutiert werden, bietet diese Untersuchung der Grundlagen der Geometrie, die ja selbst wieder Grundlage der exakten Naturwissenschaft ist, auch für den Physiker ein hohes Interesse.

F. Jüttner.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Dr. J. Fischer und Dr. Johannes Oswald Müller an der Universität Bonn für Mathematik.

Ernannt: Als etatsmäßige Professoren an der neuerrichteten Technischen Hochschule zu Breslau der a.o. Professor an der Universität Breslau Dr. Richard Abegg für physikalische Chemie, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Aug. Hilpert für Elektrotechnik, der ord. Honorarprofessor an der Universität Greifswald Dr. Wilhelm Semmler für organische Chemie, der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Alfred Stock für anorganische Chemie, — der Lecturer an der Universität St. Andrews James Colquhoun Irvine zum ord. Professor für Chemie ebenda (an Stelle von Professor Thomas Purdie), Dr. A. Lapworth zum Professor für anorganische Chemie an der Universität Manchester, der Professor der Experimentalphysik an der Columbia-Universität Ernest F. Nichols zum Präsidenten des Dartmouth-College in Newyork, der Oberingenieur Rudolf Dub in Wien zum ord. Professor für Maschinenbau an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, der Privatdozent für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Professor Ole Sivert Bragstad zum ord. Professor an der Technischen Hochschule zu Drontheim.

Verliehen: Den Fellows of the Royal Society in London Professor für Physik J. Larmor und Professor für Chemie T. E. Thorpe die Würde eines Knights („Sir").

Gestorben: Der Professor der Geologie an der Universität Neapel und Direktor des Vesuv-Observatoriums und Kabinetts für terrestriale Physik Vittorio Raffaele Matteucci, der Professor der Industriechemie und Direktor des Chemischen Instituts Georg Arth in Nancy, der Privatdozent der Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule zu Brünn Dr. Richard Ehrenfeld.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.